This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

3 3433 06907037 7

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

JAHRGANG 1858.

ERSTER BAND.

Mit zwei Steindrucktafeln.

LEIPZIG 1858.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEPZIIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

73

DREI UND SIEBZIGSTER BAND.

Mit zwei Steindrucktafeln.

LEIPZIG 1858.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS
R L

Inhalt

des drei und siebzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

		Seite
	Ueber das Verhalten des Kupferoxydammoniaks zur Pflanzenzellmembran, zu Stärke, Inulin, zum Zellenkern und zum Primordialschlauch. Von Dr. C. Cramer . .	1
	Ueber den Einfluss des galvanischen Stromes auf Eiweisslösungen und Eiweissdiffusion. Von Prof. v. Wittich in Königsberg	18
I.	Ueber die holländische Flüssigkeit	32
I.	Eine neue Reihe von Ammoniak-Derivaten . . .	35
	Oxydationsprodukte des chinesischen Wachses . . .	36
I.	Ueber den Einfluss der Citronensäure bei gewissen chemischen Reactionen	39
II.	Ueber die oxalsauren Salze der schweren Metalloxyde .	42
III.	Ueber das Verhalten des Guanins gegen Oxydationsmittel	45
I.	Verbindungen des Guanins	47
	Ueber das Vorkommen von Harnstoff, Taurin und Scyllit in den Organen der Plagiostomen. Von G. Staedeler und Fr. Th. Frerichs	48
	Einige Reactionen des Morphiums	55
I.	Notizen.	
	1. Ueber den Galläpfel-Gerbstoff	57
	2. Nachweisbarkeit des Strychnins	58
	3. *Ueber oxalsaures Manganoxydul*	59

Se

4. Schwefelsaures Phenylchlorid . . . . . .
5. Ueber die Fleischflüssigkeit des Rindes . . .
6. Ueber die Bereitung des Amyl-Aethyläthers . .
7. Ueber die Phosphor-, Arsen- und Antimon-Basen .
8. Krystallisirtes Zinnoxyd . . . . . .
9. Ueber einige Reactionen der Chrom-, Nickel- und Kobaltsalze . . . . . .

Zweites Heft.

XIII. Ueber die Mycose, den Zucker des Mutterkorns. Von Mitscherlich . . . . . .

XIV. Ein empfindliches Reagens auf Traubenzucker. Von J. Löwenthal . . . . . .

XV. Zersetzungsprodukte des fettsauren Kalks . . .

XVI. Produkte der Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Chlorwasserstoff und Chloräthyl . . .

XVII. Sulphanissäure . . . . . .

XVIII. Ueber Nitrophenol . . . . . .

XIX. Ueber das Tribromhydrin und die damit isomeren Verbindungen. Von Berthelot . . . . . .

XX. Ueber die Zersetzung einiger Salze, besonders der Bleisalze durch den elektrischen Strom. Von C. Despretz . . . . . .

XXI. Analyse der neu erbohrten Schwefelquelle zu Bad Homburg. Von Prof. Dr. R. Fresenius . . . .

XXII. Ueber die Zusammensetzung des Kalium-Tellurbromides und das Aequivalent des Tellurs. Von Karl Ritter v. Hauer . . . . . .

XXIII. Ueber die Affinität zwischen Stickstoff und Titan. Von F. Wöhler und H. St.-Claire Deville . . .

XXIV. Ueber eine Inconsequenz in unserer chemischen Bezeichnungsweise. Von Otto Franz Reindel . .

XXV. Notizen.

1. Notiz über Paraffin. Vom Freiherrn von Reichenbach . . . . . .

Seite

2. Ueber den Ammoniakgehalt der Runkelrüben. Von O. Hesse 113
3. Ueber die Verbindung des salpetersauren Natrons mit dem salpetersauren Silberoxyde. Von H. Rose 114
4. Eine neue Methode der Bestimmung des Silbers 115
5. Ueber den Ozon-Wasserstoff. Von J. Löwenthal 116
6. Ueber Conchae praeparatae 117
7. Gefrieren des Quecksilbers in einem glühenden Tiegel. Von Prof. Dr. v. Babo 118
8. Glasventil. Von Prof. Dr. v. Babo 119
9. Notiz über Fluorescenz. Von Dr. L. C. Le Voir in Leyden 120

Drittes Heft.

I. Ueber das Blut einiger Crustaceen und Mollusken. Von Dr. E. Witting jun. 121
II. Beiträge zur Pflanzenchemie. Von Dr. E. Witting jun. 132
III. Die Bestandtheile des Scammoniums . . . 147
X. Ueber die Pimelinsäure und ihre Verbindungen . 149
. Ueber einige Salze der Milchsäure 151
I. Ueber das Frangulin 153
II. Die Nelkensäure und das Camphen des Nelkenöls . 156
III. Ueber die Verbindungen der Weinsäure mit den zuckerartigen Substanzen. Von Berthelot . 157
IV. Ueber Verbindungen der Nitroessigsäure-Reihe. Von L. Schischkoff und A. Rösing . . . 162
V. Ueber das Verhalten der Borsäure zur Weinsteinsäure. Von H. Rose 166
VI. Ueber das Propylglykol. Von Ad. Würtz . . 170
VII. Ueber die schwerflüchtigsten Bestandtheile des Fuselöls der Runkelrüben. Von Ad. Perrot . . 174
VIII. Ueber den Talg der *Brindonia indica*. Von J. Bouis und d'Oliveira Pimantel 176
IX. Notizen.
1. Ueber das Xanthoxylin 179
2. Ein neues Anilid der Salicylsäure . . . 180
3. Zersetzung des Schwefelcyanäthyls durch Alkalien —

Ausgehend von der Wirkung des Kupferoxydammoniaks auf Baumwolle, stellte ich in der Folge Untersuchungen mit zahlreichen andern Cellulose-Bildungen an. Auch das Verhalten zum Stärkemehl, Inulin und zum Zellkern wurde geprüft.

I. Verhalten der Zellmembran (Verdickungen mit inbegriffen) zu Kupferoxydammoniak.

Das Verhalten des Kupferoxydammoniaks*) zur Membran der Pflanzenzelle ist ein vierfaches.

1) Entweder zeigt sich gar *keine* Einwirkung. Dies ist der Fall bei manchen einzelligen Algen, bei Pilzen, bei einzelnen Flechten, bei der Bast-Faser von China rubra, bei den porös verdickten Zellen aus dem Marke von Hoya carnosa, bei Pappushaaren, bei den Zellstoffkeulen der Epidermiszellen von Ficus elastica, endlich beim Kork.

2) Manche Zellmembranen *färben* sich in Berührung mit Cuoxam., sie erscheinen unter dem Mikroskop entschieden intensiver blau als das Reagens. Dabei bleibt aber die Wirkung stehen**). Kaum merklich ist diese Bläuung beim Holz von Taxus baccata und beim Eichenholz, deutlicher beim Tannenholz. Die Gallerthüllen von Glaeocapsa opaca wurden, soweit sie farblos waren, rein blau durch Cuoxam., ebenso die Gallerthüllen von Nostoc rupestre. Die Zellmembranen eines Querschnittes durch Fucus vesiculosus färben sich schön himmelblau. Aehnlich verhält sich Caulerpa prolifera, ferner ein Querschnitt durch

*) Ich werde mich von nun an der Abkürzung Cuoxam. bedienen.

**) Ob diese Bläuung auf der Einlagerung einer concentrirteren Cuoxam.-Lösung in die Membran beruht, d. h. ob die Membran vorzugsweise Cuoxam. einsaugt und fixirt, oder ob sie etwa dem Reagens bloss Kupferoxyd entzieht und durch dieses blau gefärbt wird, kann, wie mir scheint, nur durch directe Versuche entschieden werden. Aendert sich der Gehalt des Reagens an *Kupferoxyd* und *Ammoniak* in *gleichem* Maasse bei längerer Berührung mit Cellulose, die durch Cuoxam. nur blau gefärbt wird, so rührt die Bläuung von einer Einlagerung von *Cuoxam.* her. Nimmt dagegen vorzugsweise der Gehalt an Kupferoxyd ab, so wird bei der Färbung *das Reagens* theilweise zersetzt und Kupferoxyd fixirt. — Mit Kupfer

das Apothecium von Physcia ciliaris. Auch die Membranen von Callithamnion Plumula, von Echinoceras Hystrix, die Zellen des Blattes von Ficus elastica wurden bläulich gefärbt. Ein Querschnitt durch den Samen von Collomia grandiflora wird zum Theil prächtig blau gefärbt.

3) Nicht selten *quillt* die Zellmembran beim Zusammentreffen mit Cuoxam. *auf*. Sie kann sich dabei blau färben oder farblos bleiben. Die Quellungserscheinungen sind bei verschiedenen Cellulosebildungen sehr verschiedene, sowohl qualitative als intensive. Der Grad derselben wird ausserdem bedingt durch die Concentration*) oder die Masse des einwirkenden Reagens. — Beträchtlich ist die Aufquellung bei den Ablagerungen schon in Wasser quellbarer Cellulose im Innern der Epidermiszellen der Quitten- und Leinsamen, der Samen von Collomia etc., ferner bei der Baumwolle, der Hanf- und Leinfaser **). Bei den Spiralfasern von Mammillaria und den Schleuderzellen von Arcyria punicea lässt sich zwar keine messbare Aufquellung nachweisen, allein andere sogleich zu beschreibende Veränderungen lehren, dass auch hier Quellung stattfindet.

Die Spiralfasern von Mamillaria quadrispina sind einzeln in einer Zelle, rechts gewunden. Der Steigungswinkel der unveränderten, frei***) im Wasser liegenden Faser beträgt durchschnittlich etwa 10°. Die Fasern sind bekannt-

---

oxyd imprägnirte Baumwolle löst sich in Cuoxam. eben so leicht wie reine Baumwolle. Ich stellte diesen Versuch an in der vergeblichen Hoffnung, obige Frage auf diese Weise entscheiden zu können. Wie Stärke durch Bleioxyd vor der Einwirkung des Jod geschützt wird, so, dachte ich, hebt vielleicht Kupferoxyd das Lösungsvermögen des Cuoxam. für Cellulose auf. Ich überzeugte mich nachher, dass eben das Kupferoxyd von Cuoxam. auch gelöst wird.

*) Man hat bei Untersuchungen über diesen Gegenstand darauf zu achten, dass das Reagens bei längerem Gebrauch, namentlich durch öfterem Luftzutritt, einen Theil seiner Wirksamkeit einbüsst.

**) Da in diesen Fällen nachher immer Lösung eintritt, so darf das Reagens nicht zu concentrirt angewendet werden, wenn man die Quellungserscheinungen Schritt für Schritt verfolgen will.

***) Die Spiralfasern, die mir zu Gebote standen, waren in der That frei. Die *Zellmembranen* hatten sich durch Fäulniss aufgelöst.

lich sehr breit: Die Weite eines Umlaufes, wie ihn der äussere Rand der Faser beschreibt, ist etwas grösser als die dreifache Breite der Spiralfaser. Durch Cuoxam. schwillt die Faser, wie gesagt, nicht oder nicht nachweisbar an, aber die Windungen werden viel höher und in entsprechendem Maasse enger. Der Steigungswinkel beträgt am Schlusse der Einwirkung oft 50°, die Weite wenig mehr als die doppelte Breite der Faser. Vergl. Fig. 8 a. b. Eine Drehung der Spirale wird dabei nicht beobachtet, d. h. die Zahl der Windungen nimmt weder ab noch zu.

Bei Arcyria punicea war die Wirkung des Cuoxam. gerade entgegengesetzt. Die Windungen der Spiralfasern wurden niedriger und weiter.

Höchst interessant sind die Quellungserscheinungen der secundären Ablagerungen in den Epidermiszellen der Samen von Collomia grandiflora. Die Wandungen der Epidermiszellen sind zunächst continuirlich verdickt durch Schichten quellbarer Cellulose. Innerhalb dieser befinden sich hie und da Ringfasern, gewöhnlich: eine eng gewundene Spiralfaser. Wie auf Zusatz von reinem Wasser treten beim Zusammentreffen des Cuoxam. mit einem nicht gar zu dünnen Querschnitt durch den Samen die continuirlichen Gallertablagerungen aus ihren Behältern heraus, nachdem diese zersprengt worden, und verlängern sich unter stetem Aufquellen wurstförmig. Die Spiralfasern folgen der Ausdehnung der Gallertschichten. Das nächste, was geschieht, ist, dass die Gallertschichten aufgelöst werden. Hierbei contrahirt sich die Spiralfaser, d. h. ihre Windungen werden etwas niedriger und etwas weiter. Eine spiralförmige Drehung findet nicht statt, weder in homodromer noch in antidromer Richtung. Die Zahl der Umläufe bleibt also mit andern Worten dieselbe. Die Contraction der Spirale wird um so lebhafter, je mehr sich die Gallertschichten der völligen Auflösung nähern und dauert selbst nach gänzlichem Verschwinden jener Hülle noch eine Zeit lang fort. Ich schliesse daraus, dass die Ursache der Erhöhung der Schraubenwindungen beim Zutritt von Wasser sowohl als auf Zusatz von Cuoxam. zu einem Querschnitt durch den trockenen Samen nicht in der Spiralfaser

zu suchen ist, sondern in dem grossen Quellungsvermögen der Gallerthülle einerseits und der Adhäsion zwischen der Gallerthülle und der Spiralfaser anderseits. Ich halte dies um so mehr für richtig, als bald nach der völligen Auflösung der Gallertschichten das Cuoxam. sichtbar auf die Spiralfaser einzuwirken beginnt. Die Spiralfaser quillt nämlich auf, wird 5—8 mal so dick als sie Anfangs war. Das merkwürdigste aber besteht darin, dass sie in der Folge gerade gestreckt wird. Dies geschieht folgendermassen: Man denke sich ein Seil schraubenförmig um eine Welle gewunden, und darauf ohne alle Reibungswiderstände beweglich. Die Welle werde immer dicker und dicker. Demzufolge müssen sich die Windungen des Seiles continuirlich erweitern. Die Höhe der einzelnen Umläufe wird unverändert bleiben, dagegen die Zahl der Windungen abnehmen. Die Welle kann so dick werden, dass das Seil nur noch einen einzigen Umlauf beschreibt, und ist ihr Durchmesser unendlich geworden, so stellt das Seil eine gerade Linie dar. Genau auf die angegebene Weise sah ich Spiralfasern der Samen von Collomia grandiflora sich abwickeln und gerade strecken*). Zuletzt trat noch Auflösung der Faser ein.

4) Die letzte Art der Einwirkung des Cuoxam. auf Pflanzenzellen besteht darin, dass die Membran vollständig *gelöst* wird. In der Regel geht der Auflösung ein Aufquellen voran, zumal wenn das Reagens nicht sehr concentrirt angewendet wird. Concentrirtes Cuoxam. im Ueberschuss mit der Membran in Berührung gebracht, löst dagegen dieselbe oft momentan auf. Ohne Weiteres löslich in Cuoxam. sind verschiedene Samenschleime**). Sicher

*) Ich habe im dritten Heft der pflanzenphysiologischen Untersuchungen von C. Nägeli und C. Cramer den Weg anzudeuten gesucht, auf dem man vielleicht zu einer Erklärung solcher Vorgänge gelangt. (Beobachtungen an Erineum im trockenen und feuchten Zustand und Versuch einer Erklärung der Spiralrichtung im Pflanzenreich).

**) Dass dieselben Cellulose sind, habe ich in dem gleichen 3ten Heft der pflanzenphysiologischen Untersuchung von Nägeli und Cramer *bewiesen.*

habe ich dies beobachtet bei der Gallerte der Samen von Collomia grandiflora. Der Quitten- und Leinsamenschleim scheint sich ebenfalls zu lösen. Die Spiralfasern von Collomia-Samen lösen sich leicht. Ebenso verschwinden in Cuoxam. vollständig die Bastfasern des Leins und zwar schon die rohe Faser. Die rohen Bastzellen des Hanfes und die rohe Baumwolle sind zum grössern Theil löslich.

Für wirkliche Löslichkeit im Gegensatz zu blossem Quellungsvermögen schien mir ausser der Filtrirbarkeit der mit Baumwolle behandelten Cuoxam.-Flüssigkeit und dem unleugbaren Verschwinden der Faser beim Zusammentreffen mit dem Reagens unter dem Mikroskop noch ein kräftigerer Beweis nöthig. Ich stellte daher einen endosmotischen Versuch an:

Eine Glasröhre von 12^{mm} Weite wurde mittelst einer Membran von Caulerpa prolifera, der grössten einzelligen Pflanze, verschlossen, mit Wasser theilweise gefüllt und in ein Becherglas mit der fraglichen Baumwollelösung in der Weise gestellt, dass das Niveau der Flüssigkeit in der Röhre etwa 3 Centimeter höher stand, als die blaue Flüssigkeit im äussern Gefäss. Nach circa zwei Tagen war die Flüssigkeit am Grund der Röhre intensiv blau gefärbt, oben noch farblos, das Niveau übrigens merklich gesunken. Die Flüssigkeit wurde vorsichtig ausgegossen und mit Salzsäure versetzt. Es entstand ein voluminöser Niederschlag von Cellulose*). Um mich zu überzeugen, dass das Sinken des Wassers die Folge eines diosmotischen Austausches, nicht blos einer kleinen Oeffnung in der Mem-

*) Dieser Niederschlag besteht aus ausserordentlich kleinen, bei der stärksten Vergrösserung unmessbaren Partikelchen. Dass er chemisch unveränderte Cellulose ist geht aus Folgendem hervor. Wäscht man den Niederschlag gut aus, befreit denselben mittelst Löschpapier vom überflüssigen Wasser und behandelt ihn mit doppelt Jodzink (siehe Phys. Untersuch. v. Näg. und Cram. Heft III. p. 2. Anm.), so färbt sich die Masse je nach Umständen schön blau oder violett, durch Jod und Schwefelsäure blau, während Jod allein wie auf rohe Baumwolle wirkungslos bleibt. Von anhängenden Papierfasern kam die Färbung, die ich wahrnahm, entschieden nicht her.

bran war, stellte ich mit der gleichen Röhre den umgekehrten Versuch an. Ich füllte die Röhre mit concentrirter Baumwollenlösung, das äussere Gefäss mit Wasser, so jedoch, dass auch diesmal der Flüssigkeitsstand in der Röhre höher (1 Centimeter) war als im äussern Gefäss. Nach 24 Stunden war die äussere Flüssigkeit deutlich blau gefärbt und die Flüssigkeit in der Röhre gestiegen (um 1 Centim.). Sie stieg in den folgenden 10 Stunden noch um weitere 3 Millim. In beiden Fällen fand mithin diosmotischer Austausch statt. Dies beweist aber unwiderleglich, dass die Baumwolle in Cuoxam. löslich ist*).

Das Lösungsvermögen des Cuoxam. für Baumwolle ist indessen begrenzt. Behandelt man einen Ueberschuss von Baumwolle einige Minuten lang mit Cuoxam., so verliert dieses nicht nur die Fähigkeit, mehr Baumwolle zu lösen; frisch hinzugesetzte Baumwolle quillt nicht einmal mehr darin auf.

Die weitere Untersuchung lehrt nun, dass in manchem der Fälle, wo die Anwendung von Cuoxam. ohne oder nur von geringem Erfolge ist, Blaufärbung, Quellung und selbst Lösung eintritt, wenn zuerst äussere Hindernisse, welche der Einwirkung des Reagens im Wege stehen, entfernt werden. Ich habe mich bis jetzt mit Untersuchung einiger weniger Fälle begnügt, aber bei der Wahl derselben auf möglichste Verschiedenheit geachtet. Ich fand, dass jene Hindernisse in zwei Categorien zerfallen.

1) Oft wird die Einwirkung ganz verhindert oder mindestens verzögert durch ein dünnes Häutchen, welches die Zelle umgiebt und für Cuoxam. entweder undurchdringlich ist oder sich darin wenigstens nicht löst. Die porös verholzten Zellen aus dem Marke von Goya carnosa, ebenso die Bastfasern von China rubra, ohne Weiteres mit Cuoxam. in Berührung gebracht, erleiden keine Spur

---

*) Der Apparat wurde während der Versuche unter eine Glasglocke gestellt, theils um die Verdunstung des Ammoniaks zu mindern, theils *um die Kohlensäure* der Luft abzuhalten.

einer Veränderung. Zerdrückt man aber dieselben vor dem Versuch, so werden sie durch das Reagens durchweg blau gefärbt.

Eigenthümlich verhalten sich die Baumwollenfasern und die Bastzellen des Hanfes.

Schon Herr Prof. Schweizer beobachtete durch das Mikroskop, dass die Baumwollenfäden in Cuoxam. von Stelle zu Stelle blasig anschwellen. Bald berühren sich je zwei Blasen und sind durch glänzende, das Licht stark brechende Ringe verbunden, bald stehen sie mehr oder weniger von einander ab. Zwischen ihnen bemerkt man alsdann kürzere oder längere cylindrische, das Licht ebenfalls stark brechende Balken. Die Entwicklungsgeschichte dieser Blasen und Balken ist nach meinen Untersuchungen folgende. Die Baumwolle stellt ursprünglich lange, in Folge des Austrocknens bandförmige, nicht selten spiralig gedrehte (Fig. 3) oder spiralig gewundene (Fig. 2) Zellen dar. Diese Bänder rollen sich beim ersten Zusammentreffen mit Cuoxam. ab, quellen hernach auf, so dass sie gleichmässig cylindrisch erscheinen. An einzelnen Stellen dauert das Aufquellen fort; diese erweitern sich blasenförmig (Fig. 4). Die Baumwollenfaser windet sich dabei und wird beträchtlich kürzer. In der Regel tritt dann ein Stadium ein, auf welchem quer über die Blase und um dieselbe herumlaufend eine zarte Linie erscheint. (Vergl. Fig. 5). Dieselbe verdoppelt sich sogleich (Fig. 6 a). Beide Linien rücken aus einander, gegen die Pole vorwärts (Fig. 6 b. α, α). Man überzeugt sich leicht, dass jene zarte, sich schnell verdoppelnde Linie durch das ringförmige Zerreissen der äussersten Zellschicht, der Cuticula der Baumwollfaser erzeugt wird. Haben die Blasen die Cuticula abgestreift, so vergrössern sie sich noch immer fort, theils durch Aufquellen, theils dadurch, dass die noch wenig aufgequollenen secundären Schichten der cylindrischen Zwischenstücke beiderseits heraustreten aus der Cuticula und mit den Blasen verschmelzen. Dabei werden aber die Zwischenstücke kürzer; die Blasen berühren sich zuletzt vollständig. Die glänzenden Ringe zwischen denselben (Fig. 1. r, r, r) bestehen aus kurzen röhrenförmigen

Stücken der Cuticula, welche in der Richtung der Achse des Baumwollenfadens zusammengedrückt sind. — (l, l, l, Fig. 1, Zellen lumen). Haben sich die Blasen vollständig gelöst, so gelingt es nicht selten, durch Schieben des Deckgläschens jene Ringe wieder röhrenförmig auszuziehen. Die Cuticula zeigt dann noch zahlreiche ringförmige Falten (Fig. 7). Bisweilen zerreisst die Cuticula *spiralförmig* (Fig. 1, a). Nicht selten bleiben die röhrenförmigen Stücke der Cuticula zweier successiver Zwischenstücke durch unregelmässige Fetzen, oder wenn diese schmal genug sind oder auf der Kante stehen, durch Fasern verbunden (Fig. 7). Es ist möglich, dass die Cuticula bis auf einen gewissen Grad ebenfalls aufquillt; wahrscheinlicher wird sie nur durch die stark aufquellenden secundären Schichten blasig aufgetrieben. Dafür spricht ihr endliches Zerreissen. Ich habe die Ueberreste der Cuticula stundenlang der Einwirkung des Cuoxam. ausgesetzt und die Flüssigkeit von Zeit zu Zeit erneuert*), ohne eine Abnahme der Substanz zu beobachten. Dass sich die Cuticula nach dem Zerreissen wieder auf ihrem frühern Durchmesser contrahirt, zeigt: wie gross ihre Elastizität ist**).

---

*) Dadurch, dass ich auf die eine Seite des Deckgläschens Löschpapier, auf die andere einen Tropfen Cuoxam. brachte.

**) Aeusserlich genau wie das Cuoxam. wirkt Schwefelsäure von einem gewissen Concentrationsgrad auf die Baumwolle. Ob dabei zugleich Jod angewendet werde oder nicht, hat natürlich nichts zu sagen. In Schwefelsäure gelegte Baumwollenfäden winden und verkürzen sich, quellen stellenweise blasenförmig auf, während die Cuticula zersprengt und abgestreift wird und jene ring- und spiralförmigen Einschnürungen bildet, die schon Schacht gesehen und abgebildet (Lehrbuch, Taf. V, 1), aber ihrer Bedeutung nach nicht erkannt hat. Man sollte auch bei mikrochemischen Untersuchungen *Entwickelungsgeschichte* studiren. — Instructiv ist folgender Versuch: Man bringe auf den Objectträger mehrere Tropfen *concentrirtes* Cuoxam., lege in die Flüssigkeit etwas Baumwolle, darüber ein Deckgläschen, wiege das letztere auf der sich bildenden Gallerte hin und her, erneuere nöthigen Falles die Flüssigkeit, bis sich die secundären Schichten vollständig gelöst haben und nur noch die Cuticula in Fetzen, wie sie Fig. 7 *zeigt, übrig geblieben* ist. Man versetzt dann die Masse

Aehnlich wie die Baumwolle verhält sich die Bastzelle des Hanfes.*) Auch hier widersteht die äusserste Partie der Zelle der Einwirkung des Cuoxam. und es treten in Folge dessen ganz dieselben Erscheinungen auf, wie bei der Baumwolle, nur nicht so regelmässig. Entzwei gebrochene Hanffasern quellen an den Enden keulenförmig auf. Dabei wird die äusserste unlösliche Zellschicht, vielleicht eine Hülle aus Intercellularsubstanz**), abgestreift, während die innern Schichten heraustreten, sich am Ende ausbreiten und als in einander geschachtelte Trichter präsentiren, wie die Scheiden von Arthrosiphon.

Auch die Leinfaser***) wird ungleichmässig angegriffen, schwillt stellenweise knotig an und verkürzt sich dabei. Später gleichen sich jene Differenzen aus. Eine der Einwirkung trotzende äussere Hülle konnte ich nicht nachweisen.

Die Baumwolle, der Hanf und die Leinfaser erscheinen vor der Auflösung intensiver gefärbt als das Reagens.

2) Ich hoffte Zellmembranen, welchen fremde Stoffe eingelagert sind, mittelst Cuoxam. die Cellulose entziehen zu können, und auf diese Weise über die Anordnung der Infiltrationssubstanzen Aufschluss zu erhalten. Allein derartige Membranen****) erleiden in Berührung mit Cuoxam. keine Spur einer Veränderung. Die Zellstoffkeulen von

mit Schwefelsäure, um die gelöste Cellulose auszufällen, wasche den Niederschlag auf dem Objectträger mit reinem Wasser aus, füge darauf ganz wenig Jodtinktur und endlich wieder Schwefelsäure hinzu. Alsdann färbt sich der Niederschlag von Cellulose prächtig blau, die Cuticula auf's Deutlichste gelb. — Der Primordialschlauch lösst sich ebenfalls im Cuoxam., kann daher später nicht mehr wahrgenommen werden.

*) Ich benutzte ein Herbarium-Exemplar.

**) Das Reagens kann nicht wie Salpetersäure etc. als Macerationsmittel zur Isolirung der Zellen eines Gewebes angewendet werden; denn die Intercellularsubstanz wird von Cuoxam. nicht angegriffen. Bei anhaltendem Kochen wird das Cuoxam. natürlich zersetzt.

***) Wurde ebenfalls von einem Herbarium-Exemplar genommen.

****) Membran von Diatomaceen, Stiel und traubiger Körper der *ells toffkeulen von Ficus* elastica etc.

Ficus elastica mussten zuerst durch Salzsäure vom kohlensauren Kalk befreit werden, bevor sie sich auch nur blau färbten. In manchen Fällen ist sogar anhaltendes Kochen in Salpetersäure und chlorsaurem Kali nothwendig, damit Cuoxam. einwirke. Kurz, die Reinheit der Cellulose bedingt ebenfalls ihr Verhalten zu Cuoxam.*)

Durch Kochen mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali werden in Cuoxam. löslich: die porös verdickten Zellen aus dem Marke von Hoya carnosa, die Spiralfasern aus Mamillaria quadrispina, die Bastzellen von China rubra, das Holz von Pinus, Quercus, Taxus. Unlöslich erwiesen sich dagegen, selbst nach heftigem Kochen in genanntem Macerationsmittel: *Kork* und einige einzellige Pflanzen, z. B. Closterium angustatum und juncidum. Hier trat nicht einmal Bläuung ein.

Die Erscheinungen in den einzelnen Fällen sind folgende:

Die porös verdickten Birnenzellen, welche vor der Behandlung mit chlorsaures Kali haltiger Salpetersäure durch Cuoxam. keine Veränderung erleiden, werden nach der Maceration vollständig gelöst und zumal bei möglichster Beschleunigung der Einwirkung des Reagens ganz wie ein Stück Zucker in Wasser. Die Zellen werden continuirlich kleiner. In verdünnterem Cuoxam. dagegen quellen sie vor dem Verschwinden auf. Die Lösung beginnt aussen und schreitet nach innen fort. Bisweilen geht die Auflösung an irgend einer Stelle besonders rasch vor sich, die Zelle rückt dann von dieser Seite weg in der Flüssigkeit vorwärts. (Reactionswirkung).

Die porös verdickten Zellen aus dem Marke von Hoya carnosa nehmen beim Erhitzen mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali eine gelblich-braune Farbe an, welche die Bläuung der Membran durch Cuoxam. nicht rein

*) Die Schiessbaumwolle löst sich nach Hrn. Prof. Schweizer's neuesten, noch nicht publicirten Untersuchungen *nicht* in Cuoxam. Ich kann dies bestätigen. Selbst unter dem Mikroskop tritt nicht die geringste Veränderung an der Schiessfaser ein auf Zusatz von Cuoxam.

erscheinen lässt. Die Lösung erfolgt selbst nach anhaltender Maceration und bei Anwendung des concentrirtesten Cuoxam. schwieriger als bei den Zellen der Birnen. Im Uebrigen stellt sich kein Unterschied heraus.

Die Spiralfasern von Mamillaria quadrispina quellen nach der Maceration merklich auf in Cuoxam. Die Windungen werden *höher* und *weiter*, zu gleicher Zeit *abgewunden*, aber nicht ganz wie bei Collomia, sondern vom einen Ende her fortschreitend, wie man einen auf einen Stab gewundenen Faden abwickelt.

Die Bastzellen von China rubra quellen nach der Maceration stets auf in Cuoxam. und lösen sich zuletzt vollständig. Die Einwirkung beginnt an der Oberfläche. Eine einzelne Faser kann dabei um ein Dritttheil dicker werden. Eine Verlängerung findet entschieden nicht statt, dagegen bisweilen eine Verkürzung, die wie mir schien, selbstständig, nicht blosse Folge der hauptsächlich von beiden Enden fortschreitenden Lösung ist. Die aufgequollene Faser erscheint deutlich blau gefärbt. In gleicher Zeit zeigen sich mehr oder weniger deutlich rings um die Zelle gehende, spiralförmige Streifen. Die Richtung derselben ist vorherrschend Rechtsdrehung, selten Linksdrehung. In verschiedenen Entfernungen von der Zelloberfläche bleibt die Richtung der Streifen meistens dieselbe. Einige Male bemerkte ich deutlich entgegengesetzte Spiralen in verschiedenen Schichten. Die schraubenförmigen Streifen können in der Regel durch mässigen *Druck* auf das Deckgläschen deutlicher gemacht werden. Bisweilen gelang es mir durch blossen Druck schon an nicht macerirten Chinabastzellen die Streifung nachzuweisen.

Aehnliche spiralige Streifen bemerkte ich auch bei der Baumwolle und Leinfaser. Sie waren dort meistens links, hier rechts gewunden.

Tannenholz wird nach der Maceration von Cuoxam kaum blau gefärbt, aber vollständig und leicht gelöst.

Eichenholz löst sich nach der Maceration ebenfalls leicht in Cuoxam. Die Prosenchymzellen verkürzen sich beträchtlich während der Auflösung und unabhängig von *dieser. Sie* lassen dabei links gewundene, spiralförmige

Streifen wahrnehmen und winden sich in rechtsläufiger, den Streifen also entgegengesetzter Richtung.

Das Holz von Taxus baccata quillt nach dem Erhitzen in Salpetersäure etc. in Cuoxam. ein wenig auf, färbt sich bläulich und wird vollständig gelöst. Selten schienen mir die porösen Verdickungsschichten links gewundene Streifen zu zeigen. Die Poren stehen auf links gewundenen Spiralen. Ich führe diese Thatsachen einstweilen blos an, behalte mir aber vor, ein anderes Mal darauf zurückzukommen.

II. Verhalten der Stärke zu Kupferoxydammoniak.

Die Stärke ist nach Herrn Prof. Schweizer's Angabe in Cuoxam. unlöslich, bildet aber bei dem Erhitzen mit dem Reagens einen schönen blauen Kleister, während die Flüssigkeit beinahe entfärbt wird.

Die mikroskopische Untersuchung zeigte mir, dass die Stärke, schon in der Kälte mit Cuoxam. zusammengebracht, stark aufquillt. Der Durchmesser von Kartoffelstärkekörnern vergrösserte sich auf das $2^1/_2$ bis 3fache. Die Einwirkung beginnt stets Aussen und schreitet nach Innen vor. Ich habe dies bei den verschiedensten Stärkearten bestätigt gefunden. Die aufgequollenen Stärkekörner erscheinen stets intensiver blau gefärbt, als die umgebende Flüssigkeit*). Sie bleiben lose neben einander liegen in *verdünnterem* Cuoxam., bilden dagegen eine cohärente Masse (Kleister)**) bei Anwendung einer concentrirten

*) Alle von mir untersuchten Stärkearten färben sich ungefähr gleich stark durch Cuoxam., aber lange nicht so itensiv wie in einigen Fällen die Cellulose. — Die Stärke würde sich gut eignen zur Entscheidung der p. 2, Anm. 2 angeregten Frage. Weder schwefelsaures, noch unterschwefelsaures Kupferoxydammoniak färben Stärkemehl blau. Es ist dies wichtig, weil das Kupferoxydammoniak von Herrn Prof. Schweizer stets entweder dieses oder jenes Salz enthält, je nachdem zur Darstellung des Reagens Kupfervitriol oder unterschwefelsaures Kupferoxyd angewendet wurde.

**) In demselben werden bei längerem Stehen zahlreiche dunkelblaue Kryställchen ausgeschieden, welche je nach der Darstellungsweise des Reagens entweder schwefelsaures oder unterschwefelsaures Kupferoxydammoniak sind.

Flüssigkeit. Begiesst man den Kleister mit einem Ueberschuss von Cuoxam., schüttelt die Masse gut durch einander, lässt sie in einem wohl verschlossenen Gefäss eine Zeit lang ruhig stehen und giesst die Flüssigkeit, so weit sie wieder klar geworden ist, ab, so fällt Salzsäure keine Spur von Stärke. Das Amylum quillt also in Cuoxam. blos auf. Wie das Lösungsvermögen für Cellulose, so ist indessen auch das Vermögen des Cuoxam., Stärke aufquellen zu machen, begrenzt. Wird Cuoxam. mit einer gewissen Menge Stärke zusammengebracht, so quillt diese zwar auf, aber jeder weitere Zusatz von Stärke bleibt unverändert*).

Die Quellungserscheinungen zeigen nun bei verschiedenen Stärkearten eigenthümliche Modificationen:

A. Einfache Stärkekörner.

1) Die Kartoffelstärkekörner besitzen bekanntlich ein excentrisches Centrum (Kern) und geschlossene Schichten. Sie quellen in Cuoxam., wie bereits angegeben, auf das $2^1/_2$ bis 3 fache der Länge auf. Die Einwirkung beginnt Aussen; allein merkwürdiger Weise nicht auf der ganzen Oberfläche zu gleicher Zeit, sondern nur an dem dem Centrum ferneren Ende, das ich Aphelium nennen will. Hier erheben sich eine oder mehrere Warzen dicht neben einander und treten immer weiter heraus (Fig. 9, a, b). Dann stülpt sich auch das entgegengesetzte Ende, das Perihelium aus (Fig. 9, c). Die Quellung schreitet von beiden Enden gegen die Mitte zu vorwärts, ergreift endlich auch die Seitenflächen des Kornes (Fig. 9, d). Im Centrum, welches noch längere Zeit von nicht aufgequollener, daher scharf contourirter Stärkesubstanz umgeben ist, treten bisweilen einzelne Risse auf (Fig. 9, d). Das Cuoxam. frisst immer tiefer hinein. Die schwarzrandige Mitte des Kornes verkleinert sich und verschwindet zuletzt gänzlich. Nicht selten theilt sie sich vor dem Verschwinden (d. h. Aufquellen) in 2 bis 3 Partien, die aber ebenfalls bald durch Quellung unsichtbar werden. Völlig aufgequollene

*) Ich nahm zu diesem Versuch absichtlich zwei verschiedene *Stärkearten*: Kartoffelstärke und Stärke aus dem Rhizom von Canna.

Körner sind unregelmässig gefaltet, zeigen keine deutliche Höhlung im Innern und selten Schichten. Bis zur Bildung von Dextrin geröstete Kartoffelstärke verhält sich zu Cuoxam. wie zu Wasser*).

2) Die Stärkekörner aus dem schuppigen Rhizom von *Lathraea squamaria*, die sich von denjenigen der Kartoffel hauptsächlich durch das Vorhandensein einiger offenen Schichten im Aphelium unterscheiden, verhalten sich zu Cuoxam. fast ganz wie Kartoffelstärke. Die Einwirkung beginnt in der Regel im Aphelium, darauf stülpt sich auch das Perihelium aus. Seltener fängt die Quellung im Perihel an.

3) Die offenschichtigen, etwas abgeplatteten Stärkekörner aus dem Rhizom von Canna mit sehr excentrischem Centrum zeigen in der Hauptsache dasselbe Verhalten wie die Stärke der Kartoffel. Nur quellen die Schichten des Apheliums in ihrer ganzen Breite auf (Fig. **10**, a, b), während sich bei den Kartoffelstärkekörnern daselbst häufig nur ein zapfenartiger Vorsprung bildet. Etwas unregelmässig quillt das Perihel auf (Fig. **10**, c, d).

4) Die plattgedrückten, von der einen Seite knochenförmigen Stärkekörner aus dem Milchsaft von *Euphorbia splendens* werden zuerst und gleichzeitig an den beiden Enden angegriffen. Sie quellen hier auf und zwar dringt die Einwirkung vom Rande gegen die Mitte der Körner vor. Die häufig gelappten Enden der Körner können das Maximum der Ausdehnung schon erreicht haben, wenn die Einwirkung den Verbindungsbalken ergreift. Sie schreitet auch hier von den beiden Enden gegen die Mitte vorwärts, aber so rasch, dass die gelappten Enden oft momentan aus einander rücken. Ich sah solche Körner aufs Doppelte der Länge anwachsen (Fig. **11**, a, b, c).

5) Die linsenförmigen Stärkekörner von *Secale cereale* mit centralem Centrum quellen zuerst am Rande, und zwar rings herum auf. Der Rand wird dabei etwas wellig

*) Ich verweise auf das unter der Presse befindliche 2. Heft der physiolog. Untersuchungen v. C Nägeli und C. Cramer (über die Stärke). Gummi wird von Cuoxam. aufgelöst.

verbogen (Fig. 12). Hat die Einwirkung auch die innersten Schichten ergriffen, so ist von dem krausen Ansehen der Peripherie wenig mehr zu bemerken. Eine scharf begrenzte Höhlung im Innern fehlt den aufgequollenen, etwas faltigen Körnern. Die Ausdehnung scheint in radialer und tangentaler Richtung vor sich zu gehen. Der Durchmesser eines Kornes vergrössert sich auf das 2 bis $2^1/_2$ fache.

B. Zusammengesetzte Stärkekörner.

1) Stärkekörner der *Radices hermodactyli* (*Colchicum variegatum*). Die Einwirkung beginnt hier am *Rand der Berührungsflächen* der Theilkörner (auch an Bruchkörnern), Fig. 13, a, b, c, und schreitet von hier vorwärts. Die Körner quellen entschieden nur in *tangentaler* Richtung auf (vergl. Fig. 13, b, d) und zwar die Berührungsflächen am stärksten. Die letztern stülpen sich daher ein, und zwischen je 2 aufgequollenen Theilkörnern erscheint ein linsenförmiger Hohlraum (Fig. 13, d, e).

Eben so verhalten sich die nicht sehr zusammengesetzten Stärkekörner des Hafers. Bei complicirtern Stärkekörnern dieser Pflanze ist die Sache undeutlich.

2) Die sehr zusammengesetzten Stärkekörner von *Tetragonia expansa**) quellen etwa aufs Doppelte der Länge auf. Die Theilkörner erschienen nach dem Aufquellen polyëdrisch, mit einer Höhlung im Innern.

III. Verhalten des Kupferoxydammoniaks zu Inulin.

Das Inulin wird vom Cuoxam. mit Leichtigkeit *aufgelöst*. Wenigstens verschwinden die Körner unter dem Mikroskop in kurzer Zeit vollständig beim Zusammentreffen mit dem Reagens. Sie quellen dabei *nicht* auf, sondern werden unmittelbar gelöst. Die Lösung beginnt indessen nicht an der Oberfläche, sondern im *Centrum*. Die Körner werden ausgehöhlt. Vor dem völligen Verschwinden zerfallen die äussersten Schichten häufig in einzelne Stücke,

*) S. pflanzenphysiol. Untersuchungen von Nägeli u. Cramer. Heft II.

was bei der Kleinheit der Inulinkörner bisweilen zu der irrigen Ansicht führen könnte, als quellen dieselben auf.

IV. Verhalten des Kupferoxydammoniaks zum Zellenkern und Primordialschlauch.

Die Zellen der Schneebeere (*Symphoricarpus racemosus*) enthalten einen wandständigen Kern mit 1 bis 2 Kernkörperchen. Von dem Kerne gehen nach verschiedenen Richtungen scheinbar homogene oder einkörnige Schleimstränge aus, in welchen da und dort, aber selten ein kleines Schleimbläschen eingebettet ist. Die erste Einwirkung des Cuoxam. besteht darin, dass sämmtliche Kernkörperchen wie auf einen Zauberschlag verschwinden. Es dauert darauf noch merklich lange, bis das Cuoxam. in grösserer Menge in die Zellen eingedrungen ist und deren Inhalt bläulich erscheinen lässt. Der Kern vergrössert sich dabei nur wenig; dagegen treten in den Protoplasmafäden einzelne Schleimbläschen deutlicher hervor. Bald fängt der Kern an sich zu bewegen. Dies geschieht in Folge des Entzweireissens einzelner Schleimstränge. Jetzt erst quillt der Kern rascher auf, aufs Doppelte seines Durchmessers. Einzelne Schleimbläschen verschmelzen mit ihm; er erreicht den dreifachen Durchmesser, platzt darauf und verschwindet endlich vollständig.

Auch der Primordialschlauch scheint stets gelöst zu werden.

Erklärung der Abbildungen auf Tafel I.

Vergrösserung 250.

Fig. 1. Baumwolle in Cuoxam. aufgequollen, l, l, l, Zellenlumen.
„ 2. Unveränderte Baumwolle, spiralförmig gewunden.
„ 3. Ebenfalls, aber spiralförmig gedreht.
„ 4—6. Baumwolle auf verschiedenen Stadien der Einwirkung des Cuoxam.
„ 7. Die unlösliche, abgestreifte Cuticula der Baumwolle.

Fig. 8a. Stück einer in Wasser liegenden Spiralfaser aus *Mamillaria quadrispina.*
„ b. Ein ähnliches Stück nach vollendeter Einwirkung des Cuoxam.
„ 9a—d. Kartoffelstärkekörner.
„ 10a—d. Stärke aus dem Rhizom einer Canna.
„ 11a—c. Stärke aus dem Milchsaft von *Euphorbia splendens.*
„ 12. Ein Stärkekorn aus dem Samen von *Secale cereale.*
„ 13. Stärkekörner aus der Knollenzwiebel von *Colchicum variegatum* (*Radix hermodactyli*).

II.

Ueber den Einfluss des galvanischen Stromes auf Eiweisslösungen und Eiweissdiffusion.

Von

Prof. **v. Wittich** in Königsberg.

Die nachstehende Mittheilung beabsichtigt nicht etwas absolut Neues zu bieten, sie soll nur eine Reihe von Beobachtungen, die bereits vor 20 Jahren Golding-Bird machte, die seitdem aber ganz vergessen wurden, wieder ins Gedächtniss rufen, sie in ihren wesentlichen Punkten bestätigen und erweitern. Sie betreffen das Verhalten des galvanischen Stromes gegen Eiweisslösungen und versprechen, wie ich glaube, nicht allein für unsre Kenntniss der Natur des Albumins, sondern auch für manche Vorgänge im Thierkörper eine reiche Ausbeute.

Der erste, der Angaben über das Verhalten des galvanischen Stromes gegen Eiweiss machte, ist W. Brande (Schriften der *royal society* 1809. Gilbert's Annalen Bd. LXIV. pg. 348). Seine Angabe, dass dasselbe am negativen Pole, unter Umständen aber auch am positiven, *coagulire,* wurden von Gmelin nicht bestätigt, der obwohl

er mit sehr viel geringerer Elektricität experimentirte, das Eiweiss stets am positiven Pole ausscheiden sah. Brande's Angaben widersprechen sich selbst gerade in der Hauptsache so entschieden, dass es diesem Umstande wohl zuzuschreiben ist, dass die ganze Frage ziemlich lange unbeachtet blieb. Die Widersprüche in seinen Angaben mögen aber wohl grade darin ihren Grund finden, dass er mit complicirteren Flüssigkeiten und vor Allem mit zu starken Strömen experimentirte. Er bediente sich starker Trog-Apparate von 60 bis 300 viereckigen Doppelplatten (Zink, Kupfer).

Sehr viel genauer und zuverlässiger sind die von Golding-Bird angestellen und in diesem Journal (Jahrg. 1837. Bd. X. pag. 308 ff.) im Auszuge mitgetheilten Versuche. Dieselben wurden mit verhältnissmässig schwachen elektrischen Strömen und mit verschiedenen Eiweisslösungen angestellt, und gaben so übereinstimmende Resultate, dass sie eigentlich die ganze Frage nach dem Verhalten des Albumin's gegen den elektrischen Strom erledigten. Jn allen Fällen, in denen er sich alkalischer Eiweisslösungen bediente gerann letzteres am positiven Pol; bei Benutzung saurer Lösungen am negativen Pole. Er experimentirte theils mit gemischten Lösungen (Eiereiweiss, Serum), und sah dann auch stets gleichzeitige Zerlegung der Chlorverbindungen; theils mit möglichst reinen Lösungen eines Alkali-Albuminats oder eines Acid-Albumins, und lässt bei jenen gemischten Lösungen wohl das freiwerdende Chlor eine Rolle spielen, kommt aber doch darauf hinaus, dass es wesentlich die Trennung des Albumins von dem ihm chemisch gebundenen Alkali oder der Säure sei, die, durch den elektrischen Strom bewirkt, dasselbe am positiven oder negativen Polen auftreten lässt. Wir erkennen somit nach Golding-Bird in dem Albumin einen jener Körper, die bald als Säure bald als Base fungiren, und werden den schon von Davy gemachten Ausspruch, dass die Löslichkeit des Albumins auf einer Verbindung desselben mit einem Alkali beruhe, dahin erweitern, dass es auch mit Säuren in Wasser lösliche Verbindungen bilde. (Davy vgl. Gilbert Ann. LXIV. pag. 355).

Es ist bisher so wenig auf diese Angaben Bird's gerücksichtigt, dass es wohl verzeihlich wird, wenn auch ich sie erst kennen lernte, als mich eigne Versuche zu gleichen Resultaten geführt hatten.

Nach einer mündlichen Mittheilung, die mir Herr Prof. v. Willebrand aus Helsingfors machte, hat derselbe in den vierziger Jahren ähnliche Versuche über das Verhalten des galvanischen Stromes gegen Eiweisssolutionen gemacht und in Oppenheim's Zeitschrift veröffentlicht. Leider sind mir die betreffenden Nummern der letzteren hierorts nicht zu Gesichte gekommen, und in die chemischen Handbücher sind seine Versuche eben so wenig übergegangen, als die Golding-Bird's, im Wesentlichen scheinen sie aber die letzteren nur zu bestätigen, soviel ich der mündlichen Mittheilung entnehme.

Dargestellt wurde das zu den nachstehenden Versuchen benutzte Albumin in folgender Art. Das Weisse von 15 Hühnereiern wurde mit dem gleichen Volum destillirten Wassers angerührt, in demselben gehörig vertheilt, und um die dadurch sich bildenden Niederschläge wieder zu lösen etwas kohlensaures Natron zugesetzt, bis das Ganze eine ziemlich gleichmässige Lösung bildet. Aus letzterer wurde das Albumin durch allmähliches Zugiessen von Salzsäure ausgefällt, abfiltrirt und der Rückstand auf dem Filtrum so lange mit verdünnter Säure ausgewaschen, bis die abfliessende Flüssigkeit vollkommen klar ist, und nach mehrstündigem Stehen sich in ihr kein Niederschlag findet. Das auf dem Filtrum bleibende Acid-Albumin wird hierauf in destillirtem Wasser vertheilt und bis 40° R. erwärmt, es bildet so eine schleimige mässig milchige Flüssigkeit, aus der das Albumin aber nicht mehr abfiltrirt werden kann. Aus derselben wird nun durch vorsichtiges Absättigen der Säure mit kohlensaurem Ammoniak das Albumin niedergeschlagen; schon bei geringem Ueberschuss des Ammoniaks löst sich der Niederschlag, das Zufügen desselben erfordert daher die äusserste Vorsicht. Aus diesem Umstande ergab sich nun folgende Frage: Worin besteht der Unterschied in dem Verhalten beider *hier in Anwendung* kommender Salze gegen Albumin?

Das sich bildende salzsaure Ammoniak lässt das Albumin ungelöst, während das kohlensaure Salz letzteres wieder löst.

Zur Reindarstellung wurde weiter das durch vorsichtige Neutralisation ausgeschiedene Albumin sorgfältig mit destillirtem Wasser ausgewaschen (indem es nun vollständig unlöslich ist), bis Lösung von Argentum nitricum keine Trübung mehr in dem Waschwasser zeigt. Der Filtrum-Rückstand wird lufttrocken mit Alkohol und Aether ausgezogen, um etwaige Fette zu entfernen. Das so gewonnene trockene Albumin zeigt folgende Eigenschaften:

1) Es ist vollkommen unlöslich in salzfreiem Wasser, Alkohol und Aether;

2) Es verbrennt sehr schwer, und bildet zuletzt im Platintiegel eine glasige sehr schwer verbrennende Kohle, die noch nicht zu übersehende Mengen in Wasser unlöslicher durch Salzsäure aber auszuziehender Salze enthält (phosphorsaure Salze), die also auch das sorgsamste Auswaschen nicht von dem Albumin zu trennen vermag. Das Mittel aus 3 Gewichtsbestimmungen derselben gab mir auf 100 Theile lufttrockenen Albumins 4,4% Asche.

3) Mit freiem Alkali bildet es in Wasser lösliches Alkali-Albuminat, und zwar liess sich aus einer Versuchsreihe feststellen, dass auf 1 Theil Natron 4 Theile Albumin kamen, dass daher ein ganz bestimmtes Verhältniss zwischen beiden besteht.

4) Es zeigt sich ferner vollkommen unlöslich in Lösungen solcher Salze deren Säure stärker als die CO_2 ist. Versucht wurden *Kali nitricum.*, *Kali sulphuric.*, *Natron sulph. Chlornatr.*, *Ammon. muriat.*, *Magnes. sulph.*

5) Eine Ausnahme davon machen die basischen phosphorsauren Natronsalze; sowie kohlensaures Natron und Kali; neutrales harnsaures Natron und Kali lösen bestimmte Mengen Albumin und zwar ziemlich, jedoch nicht genau proportional der Concentration.

6) Es bleibt dagegen ungelöst in zweifach kohlensauren Natron*) und neutralem phosphorsauren Natron.

---

*) Golding-Bird: (d. Journ. Jahrg. 1836 Bd. IX.) hat in ähnlicher Weise die auflösende Wirkung kohlensaurer Salze auf durch

7) Es verbindet sich ferner mit anorganischen Säuren zu Acid-Albumin und ist als solches gleichfalls in Wasser löslich. Durch Neutralisation der Säure wird es ebenso leicht aber wieder ausgefällt, wie aus dem Alkali-Albuminat durch Zusetzen einer Säure. Selbst das Durchleiten von CO_2 ist hinreichend um letzteres zu bewirken.

8) Leitet man dagegen CO_2 durch Wasser, in dem unlösliches Albumin suspendirt ist, so lösen sich geringe Mengen als Acid-Albumin, und werden ebenfalls durch Ammoniak-Zusatz wieder niedergeschlagen. Das durch CO_2 in dem Alkali-Albuminat sich ausscheidende Albumin wird gleichfalls durch ein längeres Durchleiten des Gases wieder gelöst (— als Acid-Albumin).

9) Leitet man endlich einen galvanischen Strom nach einander durch eine Lösung von Alkali-Albuminat und Acid-Albumin, so scheidet sich das unlösliche Albumin im ersten Falle am + Pole, im zweiten am — Pole ab; während im ersteren das Alkali, im zweiten die Säure an dem von Eiweiss freien Pol erscheint. Jch bediente mich in meinen Versuchen anfangs einer kleinen Daniell'schen Batterie von 3, höchstens 4 Elementenpaaren (3 Zoll im Quadrat) später einer kleinen Bunsen'schen von 2 (2 zölligen) Paaren; als Elektroden dienten zwei dünne Platinplättchen, auf deren breiter Oberfläche sich das Albumin besonders in dem Alkali-Albuminat in Form eines Häut-

---

Alkohol präcipitirtes Eiweiss geprüft und stimmt mit meinen Angaben bis auf das Verhalten des doppelt-kohlensauren Natrons, das nach seinen Versuchen das Albumin sehr viel besser löst als das einfache Salz. Ohne mir den Grund dieser Differenz deuten zu können, muss ich bei meiner obigen Angabe bleiben. Auch über die lösliche Verbindung des Albumins mit CO_2 macht Golding-Bird dieselben Angaben. Als Zahlen-Belege für obige Angabe diene nachstehendes:

20 C. C. der verschiedenen Lösungen wurden mit je 0,1 Grm. Eiweiss 24 Stunden lang aufgestellt; nach dieser Zeit fand sich in einer Lös. v. 0,5167 p. C. bas. phosphors. Natron 0,0765 p. C. Albumin.

„	„	„	„	3,356	„	„	„	„	0,268	„	„
„	„	„	„	0,837	„	kohlens. Kali			0,186	„	„
„	„	„	„	4,33	„	„	„		0,235	„	„
„	„	„	„	14,2	„	„	„		0,402	„	„

chens niederschlug. Um die Entfernung der Elektroden möglichst genau und constant zu machen, wurden dieselben mit ihren Dräthen in diametraler Stellung an einer Glasröhre befestigt, deren Durchmesser ungefähr 10 Millimeter betrug. Die zu prüfende Flüssigkeit wurde in ein hinreichend weites Reagensglas gefüllt, und die nun mit einer Kette verbundenen Elektroden in sie getaucht. Um jene von einander zu entfernen oder sie nähern zu können, ragten sie mit ihrem freien Rande einige Millimeter über die Glasröhre hervor. Wurde der Versuch in dieser Weise mit einer 0,25 p. C. Alkali-Albuminat haltigen Flüssigkeit angestellt, so war bei einer Entfernung der Elektroden von 5 Millim. nach Verlauf einer Minute bereits die positive Elektrode mit einem zarten Eiweisshäutchen bedeckt. Ersehen wir hieraus schon die grosse Empfindlichkeit des Alkali-Albuminats gegen den galvanischen Strom, so muss ich die Angabe Golding-Bird's doch bestätigen, dass die Ausscheidung des Albumins aus seiner sauren Verbindung sehr viel langsamer, und nie in Form eines continuirlichen Häutchens, sondern als eine diffuse Trübung in der Nähe der Elektrode erfolgt.

Der so gewonnene Eiweissniederschlag ist übrigens in destillirtem Wasser absolut unlöslich, löst sich aber bei Zusatz eines Alkalis. Eingeäschert hinterlässt er immer noch einen wenn auch nur sehr geringen Rückstand, der sich in Wasser nicht, wohl aber in Salzsäure löst.

Zum Gelingen des Versuches ist es erforderlich dass kein überschüssiges Alkali oder freie Säure sich in der Lösung befindet. Letzteres ist leichter zu erlangen, da sich das Acid-Albumin bei überschüssiger Säure in Wasser nicht löst. Um ersteres zu erreichen, schütte ich in eine diluirte Kali- oder Natronlösung so lange Eiweiss, bis nach 24stündigem Stehen ein Theil desselben ungelöst bleibt.

Demnach erscheint das Albumin als ein Körper, der nur in seiner Verbindung mit einem Alkali (wie das zuerst Davy ausgesprochen hat) oder mit einer anorganischen Säure (Golding-Bird) löslich ist, der daher schwachen Säuren gegenüber als Säure, stärkeren gegenüber als Base fungirt. Es nimmt den neutralen kohlensauren Salzen einen Theil

ihres Alkalis und ändert sie in saure Salze, es setzt das neutrale harnsaure Kali in das schwerer lösliche saure Salz um, und verbindet sich mit einem Theil des Kalis zu Kali-Albuminat; ja es vermag sogar dem basischen phosphorsauren Natron einen Theil der Base zu nehmen. Es verhält sich dagegen vollkommen indifferent gegen zweifach-kohlensaures Natron, sowie gegen alle übrigen alkalischen Salze mit stärkerer Säure als CO_2.

Um die ungemeine Empfindlichkeit des Albumins gegen den galvanischen Strom kennen zu lernen, genüge die Anführung des folgenden Versuches: Aus einer ungemein schwachen Lösung, in der *Acid. nitr.* und Kochen grade nur eine leichte Trübung bewirkten, und die wohl etwa 0,2 p. C. Alkali-Albuminat enthielt, wurde durch ein 1 Minute langes Eintauchen der Elektroden ein feines Häutchen gewonnen, dasselbe in destillirtes Wasser gebracht und durch Zusatz eines Tropfens Ammoniaklösung darin gelöst. Die Menge des Wassers war ebenso gross, wie bei der ursprünglichen Lösung. Um das überschüssige Ammoniak zu entfernen, wurde die Lösung so lange vorsichtig erwärmt, als noch Ammoniakdämpfe aufstiegen. Wurden nun in diese Lösung, die beim Kochen, wie bei Zusatz von *Acid. nitr.* vollkommen klar blieb, die Elektroden getaucht, so erfolgte die Ausscheidung auch dieses Minimums fast momentan.

Von weiterem Interesse war es nun, nachdem einmal das Verhalten der einfachen Lösung einer Albumin-Verbindung gegen den galvanischen Strom feststand, den Einfluss zu prüfen, den das gleichzeitige Vorhandensein andrer Salze auf den Vorgang hat.

Meine ersten Versuche in dieser Richtung wurden mit unverdünntem Hühnereiweiss angestellt. Auch hier erfolgte sehr bald nach Einsenkung der Elektroden ein Niederschlag am + Pol, der aber durch die gleichzeitige Gasentwickelung leicht abgerissen und an die Oberfläche gebracht wurde; gleichwohl ist die Ausscheidung ungemein energisch, und nach Verlauf einiger Stunden ist die Elektrode mit einer dicken weissen Schicht bedeckt, die in dem consistenten Eiweiss als eine continuirliche Hülle

stehen bleibt, sobald man jene heraushebt. Wunderbarer Weise aber findet man, falls der Versuch hinreichend lange dauerte auch die negative Elektrode mit einer dicken Schicht vollkommen klaren gallertigen Alkali-Albuminat's bedeckt, die derselben auch so innig anliegt, dass man sie mit ihr heraushebt. Wie ich glaube bildet sich diese Gallerte durch das in Ueberschuss freiwerdende Alkali, das sich eben im Ueberschuss mit dem ihn zunächst befindlichen Albumin verbindet.

Jedenfalls lehrten mich diese Versuche, dass das gleichzeitige Vorhandensein andrer leichter Elektrolyte, von nicht zu übersehendem Einfluss auf den Vorgang war. Wurde statt des unverdünnten verdünntes Eiereiweiss benutzt, so blieb das Auftreten jenes gallertigen Albumin-Kalis aus, während die Ausscheidung am + Pol nicht minder lebhaft erfolgte, und unzweifelhaft spielte auch hier die gleichzeitige Zersetzung der Salze, das Freiwerden anorganischer Säure eine sehr bedeutende Rolle.

Versuche die ich ferner mit vollkommen klarem Blutserum (Kaninchenblut), unverdünntem und verdünntem anstellte, gaben vollkommen negative Resultate. Trotz der lebhaften Gasentwickelung an den Elektroden erfolgte keine Eiweissausscheidung. Wurde aber das stark alkalisch reagirende Serum vorher genau neutralisirt, so genügte das Einsenken der Elektroden, um augenblicklich das Eiweiss durch Gerinnung am + Pole nachzuweisen.

Da es ziemlich unwahrscheinlich blieb aus der Beobachtung so complicirter Flüssigkeiten eine klare Einsicht in den Vorgang bei gleichzeitigem Vorhandensein anorganischer Salze zu gewinnen, wurden gleiche Mengen einer 0,25 p. C. Albumin-Kali haltenden Lösung mit ziemlich gleichen Mengen verschiedener löslicher Salze in gesonderten Gefässen gemischt; so gewann ich verschiedene Proben Albuminlösung mit je nur einem Salze, die ich nun nach einander der Elektrolyse unterwarf. Geprüft wurde so der Einfluss von Chlornatrium, phosphorsaurem Natron, schwefelsaurem Natron, schwefelsaurem Kali, salpetersaurem Kali, kohlensaurem Kali, einfach und doppelt kohlensaurem Natron, *Kali causticum*. Bei gleicher Strom-

intensität, bei gleicher Entfernung der Elektroden erfolgte bei Anwesenseit von schwefelsauren, salpetersauren, phosphorsauren und Chlor-Verbindungen die Ausscheidung momentan mit dem Einsenken der Elektroden, aber sehr viel massenhafter, als bei reiner Lösung von Kali-Albuminat. Stehen die Elektroden sehr nahe, so sieht man das ausscheidende Albumin in Strömchen zu dem + Pole ziehen, dieselben ziehen von allen Seiten auch von der gegenüberstehenden Elektrode, wodurch leicht die Täuschung entsteht, als ob auch am — Pol Eiweiss ausscheidet; man braucht dann nur die Elektroden ein wenig von einander zu entfernen, um sich davon zu überzeugen, dass eine solche Ausscheidung eben nur scheinbar auch hier erfolgt. Die massenhaftere Ausscheidung des Albumins kommt jedenfalls auf Rechnung der durch gleichzeitige Zersetzung freiwerdenden Säuren.

Die Gegenwart der kohlensauren Alkalien oder freier Alkalien verhindert oder verzögert doch wenigstens die Ausscheidung des Albumins; nach einstündiger Wirkung des Stromes war in allen meinen Versuchen noch keine Spur Albumin frei geworden. Hieraus erklärt sich auch das negative Resultat, das ich bei Benutzung alkalisch-reagirenden Blutserums erhielt, und das schnell in ein positives überging, wenn man vorsichtig und genau das kohlensaure Alkali in essigsaures verwandelte.

Die zunächst von Porret*) und Daniell angestellten, von Wiedemann weiter ausgeführten Versuche über die mechanische Wirkung des galvanischen Stromes auf Flüssigkeiten, hatten schon früher in mir die Idee angeregt den Einfluss desselben auf die Vorgänge der Diffusion zu prüfen. Um denselben gleich auf Eiweiss-Diffusion anzuwenden hatte ich mir jedoch zunächt die Frage gestellt, welchen elektrolytischen Einfluss übt der Strom auf Eiweisslösung; so entstanden die nachstehenden Versuche, deren Resultate im Wesentlichen mit jenen Golding-Bird's stimmen, und mit denen ausgerüstet ich weiter an die mir vorliegende Frage gehen konnte.

*) Vergl. *Annals of Philosoph.* Jul. 1816. Poggend. Ann. XII. 6. 18.

Es wurden zu den Versuchen Glascylinder benutzt von 5 Mm. Radius, die in fünftel C. C. getheilt, sehr leicht noch zehntel C. C. schätzen liessen, das untere Ende war durch menschliches Amnion geschlossen, auf dessen Innenfläche in einem der Cylinder eine Platinscheibe von ziemlich demselben Durchmesser ruhte. In diesem Innencylinder, der durch einen Kork gesteckt in einem grösseren cylindrischen Aussengefässe hing, befand sich die Eiweisslösung; in letzterem destillirtes Wasser; beide Flüssigkeiten standen beim Beginn des Versuches in gleichem Niveau. In den einen Innencylinder (A) führte ein Platindrath bis auf die auf der Membran ruhende Platte, in das ihm zugehörige Aussengefäss ebenfalls ein Platindrath, der mit einer Platinplatte endete; letztere war senkrecht gebogen, so dass sie fast parallel zu der in A und zwar etwa 5 Mm. von ihr entfernt verlief. Ein zweiter von derselben Glasröhre geschnittener, ebenfalls graduirter Cylinder (B) wurde ganz in derselben Weise vorbereitet, nur dass die Platinplatten und Dräthe fortblieben und in das Aussengefäss (b) gesteckt.

Die Fragen, die ich mir stellte waren:

1) welche Veränderung erleidet der zum Eiweiss gehende Wasserstrom; 2) welche der Uebergang des Albumins zum Wasser, durch Einschaltung der Diffusions-Vorrichtung in einen galvanischen Strom.

I. Versuch.

In A werden 2 C. C. einer mässig concentrirten Lösung von reinem Natron-Albumin; in a 10 C. C. *Aqua destillata* gefüllt; beide Flüssigkeiten in gleiches Niveau gebracht und der Platindrath in A mit dem positiven, der in a mit dem negativen Pole einer aus 4 Bunsen'schen Elektromotoren-Paaren bestehenden Kette in Verbindung gebracht.

In B wurde die gleiche Menge derselben Albuminlösung, in b die gleiche Menge Wasser gefüllt, und beide einer einfachen endosmotischen Ausgleichung überlassen. Die anfangs sehr lebhafte Wasserzersetzung in A und a liess bald nach, die positive Elektrode bedeckte sich mit einer dicken Schicht festen Albumins. Nach Verlauf von

6 Stunden war die Flüssigkeit in A circa um $^2/_5$ C. C. gefallen, in a um etwas gestiegen, so dass der Verlust nur zum kleineren Theil der Wasserzerlegung zuzuschreiben war.

In B. war in derselben Zeit das Niveau um 1 C. C. gestiegen.

II. Versuch.

Die Anordnung war im Ganzen dieselbe, nur wurden in A und B nur 1,5 C. C. Albuminlösung derselben Concentration gefüllt.

Nach 2 Stunden war die Flüssigkeit in A um 0,4 Cub.-Ctm. gefallen, in B um 0,5 C. C. gestiegen.

III. Versuch.

Wurde bei übrigens gleicher Anordnung und gleicher Menge der Flüssigkeiten wie in II, in A die negative, a die positive Elektrode geleitet, so war nach 2stündiger Dauer des Versuchs das Niveau in A um 0,5 C. C. gestiegen. Zu erwarten stand eigentlich ein stärkeres Steigen; wenn dasselbe nicht erfolgte, so rührt das wohl nur von der im Ganzen nur geringen elektromotorischen Kraft, die bei der Grösse der Eiweissoberfläche dem Atmosphären-Druck nicht das Gleichgewicht halten konnte.

Aus allen drei Versuchen lässt sich aber meine erste Frage dahin beantworten, dass auch *die Diffusion von Eiweiss in destillirtes Wasser durch gleichzeitige Wirkung eines galvanischen Stromes ihre wesentliche Veränderung schon dadurch erleidet, dass der Wasserstrom nicht nothwendig zu der Albuminlösung, vom weniger dichten zum dichteren Medium, sondern stets zum negativen Pol, unter Umständen also gradezu vom dichteren zum weniger dichten Medium gehen kann, dass also keine Ausgleichung der Concentration erfolgt.*

Was die zweite Frage betrifft,*) so wurde das Uebergehen des Albumins zum Wasser ganz durch die Rich-

*) Aehnliche Versuche sind bereits von Ludwig gemacht und der Versammlung der Naturforscher in Wien 1856 mitgetheilt. Mir sind dieselben nur aus den sehr kurzen Sitzungsprotokollen bekannt,

tung des galvanischen Stromes bestimmt, und zwar um so vollständiger, als man die einfache Endosmose vermied, d. h. je näher man die Elektroden einander brachte.

1) Wurde der Versuch in der Art eingerichtet, wie vorhin angegeben, so dass die Platinplatte unmittelbar auf der Innenfläche der Scheidewand ruhte und stand jene mit der positiven Elektrode in Berührung, so liess die offenbar gleichfalls positiv elektrische Scheidewand kaum Spuren von Eiweiss durch, es bedeckte dasselbe vielmehr sehr bald in Form eines festen Häutchens die Elektrode, so weit sie in die Lösung tauchte, und liess sich mit ihr herausheben.

2) Wurde bei übrigens gleicher Richtung des Stromes (in Bezug auf die Gefässe) das Eiweiss in den äussern, Wasser in den innern Cylinder gefüllt, so ging gleichfalls kein Albumin zum Wasser, sondern bedeckte nach fast 12stündiger Dauer des Versuches als eine äusserst derbe feste Schicht die positive elektrische Scheidewand und zwar auf der nach aussen gerichteten Fläche. Die negative Elektrode war frei.

3) Wurde wie Anfangs Eiweiss in das Innengefäss, Wasser in das äussere gefüllt, und statt der Platinplatte ein Platindrath als negative Elektrode in ersteres geführt, und zwar so, dass sie wohl 1—2 Millim. von der Mem-

---

und aus ihnen erfahren wir, dass Ludwig mit einer dem Blutserum ähnlichen Flüssigkeit experimentirte und diese durch eine Thonzelle in Wasser diffundiren liess, während er einen galvanischen Strom gleichzeitig durch die Vorrichtung leitete; dass ferner bei dieser Anordnung eine dem Speichel ähnliche Flüssigkeit übertrat. Der Bericht sagt nichts von der Richtung des Stromes zum Apparat, ich bin daher nicht im Stande zu beurtheilen, in wie weit Ludwig's Versuche den meinigen gleichen. Dieselben waren bereits beendet, als mir Ludwig's Mittheilung bekannt wurde, ich zögerte daher bisher mit ihrer Veröffentlichung, die ich jetzt nicht länger beanstande, nicht etwa um meinem verehrten Freunde den Ruhm streitig zu machen, zuerst diesen Weg betreten zu haben, sondern von der Anschauung ausgehend, dass eine Beobachtung an Werth gewinnt, wenn sie gleichzeitig und unabhängig von verschiedenen Seiten *gemacht wurde.*

bran entfernt blieb, dann bis zu gleicher Entfernung ihr die positive Elektrode von der andern Seite (im Wasser) genähert, so ging das Albumin ungemein schnell zum Wasser über, vertheilte sich zum Theil in demselben (und zwar offenbar mit dem Alkali) zum grossen Theil aber bedeckte es sehr schnell den positiven Pol. Es erfolgte also nicht nur eine einfache Zerlegung des Alkalialbuminats, sondern es wurde gerade die Strömung des letztern zum Wasser beschleunigt. Zur Controlle stellte ich gleichzeitig gleiche Mengen Eiweiss und Wasser in zwei Apparaten zur Diffusion auf, von denen nur der eine (A) von einem galvanischen Strom durchzogen wurde. Nach Verlauf von circa 3 Stunden wurde der Versuch unterbrochen und die Aussenflüssigkeiten auf Eiweiss untersucht. In A gab *Acidum nitricum* einen äusserst voluminösen Niederschlag, während dieselbe die andere Aussenflüssigkeit nur schwach trübte.

4) Am auffallendsten war das Resultat des folgenden Versuchs, indem die membranöse Scheidewand durch die auf ihr und in der Eiweisslösung ruhende Platinplatte elektronegativ, das Wasser im Aussengefäss elektropositiv gemacht wurde. Da die ganze Zurichtung des Apparates es nicht gut zulässt, zu verhindern, dass die Membran ein wenig Albumin noch vor Schliessung der Kette imbibirt, so erfolgte momentan, so wie der Schluss erfolgt, ein geringer Niederchlag auf der positiven Elektrode im Wasser, weiter aber liess die negativ erregte Membran selbst nach mehrstündiger Dauer des Versuches kein Eiweiss durch; dasselbe blieb offenbar unzerlegt auf der negativen Seite des Apparats, und weder Kochen noch *Acidum nitricum*, noch das Millon'sche Reagens zeigte auch nur eine Spur von Eiweiss im Wasser.

Ganz ähnliche Resultate erhielt ich, wenn statt der Eiweisslösung Blutserum genommen wurde.

5) Der Cylinder (A) enthielt 1,5 C. C. Blutserum (vom Hunde), das dazu gehörige Aussengefäss (a) 10 C. C. destillirtes Wasser; die Platinplatte auf der Innenfläche der Scheidewand (im Serum) stand mit der negativen, das Wasser mit der positiven Elektrode in Berührung. Gleich-

zeitig wurde auch der Cylinder (B) mit 1,5 C. C. Serum in (b) mit 10 C. C. *Aq. dest.* getaucht, und ohne gleichzeitige Wirkung eines Stromes 3 Stunden lang so gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit fand sich in (a) keine Spur von Eiweiss, während in der Flüssigkeit in (b) schon ein Tropfen Salpetersäure eine entschiedene Trübung bewirkte, die beim Kochen sich ballte.

6) Wurde hierauf in (A) von Neuem 1,5 C. C. Serum in (a) 10 C. C. Wasser gefüllt, und in jenes die positive, in letzteres die negative Elektrode geführt, und zwar so, dass die Membran selbst wieder positiv elektrisch wurde, so war nach 3 Stunden das Niveau in A wohl um 0,1 C. C. gefallen, die Elektrode war mit Eiweissniederschlägen bedeckt; in der stark alkalischen Aussenflüssigkeit (a) fanden sich aber gleichwohl schon durch *Acidum nitricum* leicht nachweisbare Mengen Albumin. Letzteres erklärte sich dadurch, dass ich als Scheidewand das sehr dünne menschliche Amnion gewählt hatte, das durch das auf dasselbe ruhende Platinplättchen und Platindrath zumal es schon in mehreren Versuchen gedient hatte, sehr gedehnt war, so dass die Platinplatte nicht eben die ganze Fläche berührte, also auch nicht die ganze Fläche für Eiweiss impermeabel gelten konnte. Ein nochmaliger Versuch mit Blutserum desselben Thieres und derselben Anordnung, indem ich mich des Pericardiums vom Hunde als schliessende Membran bediente, war unter sonst übrigens gleichen Verhältnissen so gut wie gar kein Eiweiss übergegangen. Die eingedampfte Flüssigkeit, die weder durch *Acid. nitr.* noch durch Millon's Ragens getrübt wurde, schwärzte sich bei Anwendung der Glühhitze kaum; während aus einem zweiten gleichzeitig und ebenso zugerichteten Cylinder, bei gleicher Dauer und Menge schon durch Salpetersäure nachweisbare Mengen Albumin übergegangen waren, die beim Einäschern eine nicht unbedeutende Kohle zeigten.

Es geht aus diesen Versuchen, die nur als die Repräsentanten verschiedener Combinationen aus einer grossen Reihe herausgenommen sind, unzweifelhaft hervor, dass die Richtung des galvanischen Stromes von sehr gewichtigem Einfluss *auf die Eiweissdiffusion* ist, dass sein elek-

trolytisches Verhalten das Eiweiss stets dem positiven Pole zutreibt, dadurch, je nachdem, den Uebergang desselben bald beschleunigt, bald verzögert, ja ihn geradezu unmöglich machen kann, wenn man die scheidende Membran selbst mit einem der Pole in leitende Verbindung bringt. Und zwar erfolgt unter letzteren Bedingungen Ausscheidung des Albumins an der positiv, dagegen Verharren desselben in seiner löslichen Verbindung bei negativ elektrisch erregter Membran.

Nachträglich sei noch bemerkt, dass ich mich bei allen Diffusionsversuchen, wegen des durch die grössere Flüssigkeitsschicht und Einschaltung einer thierischen Membran vergrösserten Leitungswiderstandes, einer etwas stärkern, aus 4 Bunsen'schen Elektromotoren-Paren zusammengesetzten Kette bediente.

III.

Ueber die holländische Flüssigkeit

sind von Ad. Würtz (*Compt. rend.* 1857 *t. XLV.* (No. 6.) p. 228.) Versuche gemacht worden, um deren Stellung zu den eigentlichen Aethylverbindungen, welchen es sich nach Regnault's Versuchen nicht anschliesst, aufzuklären.

Der gechlorte Chlorwasserstoffäther, $C_4H_4Cl_2$, unterscheidet sich vollständig von dem ihm isomeren Körper, der holländischen Flüssigkeit, und ähnliche Verschiedenheiten sind zwischen den Substitutionsprodukten dieser Körper vorhanden. Alle diese gechlorten Verbindungen bilden zwei vollkommen verschiedene Reihen. Die eine dieser Reihen, die des Chlorwasserstoffäthers, schliesst sich dem Alkohol an, die andere, die der holländischen Flüssigkeit, nähert sich dem Glykol.

Wenn man bei niedrig gehaltener Temperatur zu Glykol Phosphorchlorid in kleinen Portionen zusetzt, so entsteht *enie sehr lebhafte* Reaction; es entwickelt sich reichlich

reines Chlorwasserstoffgas, während sich das Glykol verdickt, ohne sich zu schwärzen. In dem Masse als man Phosphorchlorid zusetzt, wird die Mischung flüssiger und es tritt ein Zeitpunkt ein, wo keine Gasentwicklung mehr stattfindet und das Chlorid beim Erwärmen sich in der Flüssigkeit auflöst, beim Erkalten aber wieder abscheidet. Zu dieser Zeit ist die Reaction beendigt. Unterwirft man die Flüssigkeit der Destillation, so beginnt sie schon unter 100° zu sieden, das Thermometer steigt aber allmählich bis 150°. Der Rückstand in der Retorte wird endlich schwarz, das Destillationsprodukt ist aber völlig farblos. Destillirt man es von Neuem, so geht Alles unter 115° über. Unter den Destillationsprodukten ist leicht Phosphorchlorid zu erkennen. Durch Behandlung derselben mit Wasser verschwindet letzteres und es bleibt eine chlorhaltige in Wasser unlösliche Flüssigkeit zurück, die schwerer als Wasser ist. Nach abermaligem Waschen mit Wasser und Trocknen über Chlorcalcium siedet dieselbe bei 85°. Sie besitzt einen angenehmen und durchdringenden Geruch. Durch Behandlung mit alkoholischer Kalilösung bei gelinder Wärme wird sie zersetzt unter Bildung von Chlorkalium und Entwicklung eines entzündlichen Gases, das mit leuchtender, grüngesäumter Flamme brennt. Die gasförmigen Produkte dieser Verbrennung fällen salpetersaure Silberlösung. Dieses Gas ist Aldehydenchlorür; die chlorhaltige Flüssigkeit ist die holländische Flüssigkeit, wie nachstehende Analysen beweisen:

0,3115 Grm. dieses chlorhaltigen Produkts gaben 0,120 Wasser und 0,277 Kohlensäure.

	Gef.	Berechnet.	
Kohlenstoff	24,24	C_4	24,24
Wasserstoff	4,27	H_4	4,04
Chlor		Cl_2	71,72
			100,00

Die holländische Flüssigkeit bildet sich unter den angegebenen Umständen nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_4H_6O_4}_{\text{Glykol.}} + \underbrace{2PCl_5}_{\text{Phosphorchlorid.}} = \underbrace{2HCl}_{} + \underbrace{2PO_2Cl_3}_{\text{Phosphoroxychlorid.}} + \underbrace{C_4H_4Cl_2}_{\text{Holländ. Flüssigkeit.}}$$

Man wird bemerken, dass zwischen der holländischen Flüssigkeit und dem Glykol eine ähnliche Beziehung stattfindet, wie zwischen dem Chlorwasserstoffäther und dem Alkohol. Folgende Gleichungen mögen dies erläutern:

$$\underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol.}} + HCl = H_2O_2 + \underbrace{C_4H_5Cl}_{\text{Chloräthyl.}}$$

$$\underbrace{C_4H_6O_4}_{\text{Glykol.}} + HCl = 2H_2O_2 + \underbrace{C_4H_4Cl_2}_{\text{Holländ. Flüssigkeit.}}$$

Man kann demnach sagen, die holländische Flüssigkeit sei der Chlorwasserstoffäther des Glykols. Wenn der Chlorwasserstoffäther das Chloräthyl $\left\{\begin{matrix} C_4H_5 \\ Cl \end{matrix}\right\}$ ist, so ist die holländische Flüssigkeit das Aethylenchlorür $\left\{\begin{matrix} C_4H_4 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\}$, ein zweiatomiges Chlorür, das vom Typus $\left\{\begin{matrix} H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\}$ abgeleitet werden kann. Die Reaction, welche dieses letztere Chlorür in Aldehydenchlorür, C_4H_3Cl und in Chlorwasserstoffsäure spaltet, muss der Neigung der zweiatomigen Verbindungen zugeschrieben werden, sich in einatomige Verbindungen umzuwandeln, unter Elimination von Wasser oder Chlorwasserstoffsäure. Dem zweiatomigen Glykol, $C_4H_6O_4$, entspricht ein einatomiger Alkohol, $C_4H_4O_2$, isomer dem Aldehyd, der aber noch nicht dargestellt worden ist. Und ebenso entspricht dem zweiatomigen Aethylen das einatomige Aldehydenchlorür. Diese Beziehungen werden durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

$$\underbrace{C_4H_6O_4}_{\text{Glykol.}} = 2HO + \underbrace{C_4H_4O_2}_{\text{Unbekannter Alkohol.}}$$

$$\underbrace{C_4H_4Cl_2}_{\text{Holländ. Flüssigkeit.}} = HCl + \underbrace{C_4H_3Cl}_{\text{Aldehydenchlorür.}}$$

IV.

Eine neue Reihe von Ammoniak-Derivaten.

Eine eigenthümliche Art von Zersetzungen bewirkt nach E. Frankland (*Chem. Gaz. No.* 357. *p.* 335.) das Zinkäthyl in dem Ammoniak selbst oder in ihm analogen Körpern. Es scheidet sich nämlich das Aethyl in der Gestalt von Aethylwasserstoff ab und das Zink tritt an die Stelle des Wasserstoffs in die Verbindung. Die neuen Verbindungen gemahnen uns an das Amid und die Stickstoffverbindung des Kaliums.

Wird durch eine ätherische Lösung von Zinkäthyl trocknes Ammoniakgas geleitet, so wird dieses begierig aufgesogen und bald entweicht ein brennbares Gas (Aethylwasserstoff), während die neue Verbindung als amorpher weisser Niederschlag NH_2Zn sich ausscheidet. Die Zersetzung geschieht also derartig: NH_3 und $ZnC_4H_5 = NH_2Zn$ und C_4H_6. Das neue Produkt, *Zinkamid*, ist unlöslich in Aether und zersetzt sich mit Wasser und Alkohol sofort unter heftiger Wärme-Entwicklung in Ammoniak und Zinkoxydhydrat.

Erhitzt man Zinkamid in verschlossenen Röhren bis 145° C. mit Jodäthyl, so entsteht Jodzink und Diäthylammoniumjodid

$$NH_2Zn \text{ und } 2\,.\,C_4H_5J = ZnJ \text{ und } \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} NJ.$$

Stickstoffzink. Bis 200° C. lässt sich Zinkamid unzersetzt erhitzen, aber in dunkler Rothgluth zerlegt es sich in Ammoniak und Zinkstickstoff. Letzteres ist ein graues, in Rothgluth weder schmelzbares noch flüchtiges Pulver, welches mit Wasser äusserst heftig sich zerlegt. Die Analysen gaben die Zusammensetzung Zn_3N. Die Zersetzungsprodukte mit Wasser sind Zinkoxydhydrat und Ammoniak, also Zn_3N und $6\dot{H} = 3\dot{Z}n\dot{H}$ und NH_3.

Zinkphenilimid. Durch Einwirkung von Zinkäthyl auf wasserfreies Anilin bildet sich unter starker Wärme- und

Aethylwasserstoffentwicklung eine weisse halbfeste Masse, die, ähnlich dem Zinkamid, mit Wasser sofort unter Anilinbildung zerlegt wird. Die Zusammensetzung ist demnach unzweifelhaft $NH(C_{12}H_5)Zn$.

Diäthylzinkamin entsteht durch Reaction von Zinkäthyl auf Diäthylamin in der Wärme. Es verhält sich ganz wie die vorher genannten Verbindungen und seine Entstehung ist ebenfalls von der Entwickelung Aethylwasserstoffs begleitet $N\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}$ und $Zn\,C_4H_5 = N\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\Zn\end{matrix}\right\}$ und C_4H_6.

Zinkoximid, verbunden mit Zinkäthyl, bildet sich, wenn trocknes Oxamid und reines Zinkäthyl in Wasserbadwärme auf einander einwirken. $NH_2C_2O_2$ und $2\,.\,C_4H_5Zn = NHC_2O_2Zn + Zn\,C_4H_5$ und C_4H_6.

Zinkacetimid ist in dem amorphen weissen Rückstand von der Einwirkung des Zinkäthyls auf Acetamid, welche sehr heftig unter Entwickelung reinen Aethylwasserstoffes vor sich geht. Durch Wasser verwandelt sich das Zinkacetimid in Acetamid, und dies beweist die den vorigen Verbindungen analoge Constitution $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\\Zn\end{matrix}\right\}N$.

V.

Oxydationsprodukte des chinesischen Wachses.

Wenn nach G. B. Buckton (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. Jul.* 1857, X, 166.) chinesisches Wachs mit dem 4 bis 5fachen Volum Salpetersäure von 1,39 — 1,40 sp. Gew. destillirt wird, indem man nach einer Stunde das Uebergegangene zurückgiesst und noch 3 Stunden lang digerirt, so destillirt eine grüne Flüssigkeit über, auf welcher *Caprylsäure* als Oel schwimmt und in welcher Oenanthyl-

säure und Buttersäure gelöst sind. Der Retorteninhalt, mit Wasser verdünnt, gab beim Abkühlen eine auf der Oberfläche erstarrende talgähnliche Masse und die saure Flüssigkeit beim Verdampfen eine Krystallkruste, die durch Waschen mit Wasser und etwas Aether und Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wurde. Aus heissem Wasser schied sich die Substanz in schneeweissen krystallinischen Aggregaten aus, die in heissem Wasser sehr, in kaltem wenig löslich sind, schwach sauer schmecken und deutlich sauer reagiren. Diese Säure nennt der Verf. *Anchoinsäure*, weil ihre Dämpfe eingeathmet äusserst erstickend wirken (ἀνχω). Sie schmilzt bei 114° — 116° und erstarrt dann deutlich krystallinisch, stärker erhitzt zersetzt sie sich theils, theils sublimirt sie in weissen geruchlosen Dämpfen. Ihre Zusammensetzung ist $C_{18}H_{16}O_8$, in 100 Th.

		Berechnet.
C	57,02	57,44
H	8,68	8,51

Das *Silbersalz*, durch doppelte Zersetzung des Ammoniaksalzes bereitet, bildet weisse Flocken, die 120° ohne Zersetzung vertragen, wenig in Wasser löslich sind und aus $C_{18}H_{14}Ag_2O_8$ bestehen.

Das *Barytsalz*, durch Absättigung der Säure mit Barytwasser dargestellt, ist äusserst löslich in Wasser und bildet ein durchsichtiges Häutchen, welches bei 100° matt wird. Es ist unlöslich in Alkohol und Aether und besteht aus $C_{18}H_{14}Ba_2O_8$.

Ein saures Barytsalz konnte nicht erhalten werden.

Das *saure Kalisalz* bildet mikroskopische Krystallkörner, $C_{18}H_{15}KO_8$, die in 3 Th. kaltem Wasser, sehr leicht in heissem, auch in Holzgeist sich lösen. Das Salz verträgt ohne Zersetzung 140°.

Das *neutrale* Kalisalz erstarrt in verwirrten krystallinischen Massen und ist sehr leicht in Wasser löslich.

Das *Ammoniaksalz* ist amorph, verliert bei gelindem Erhitzen Ammoniak und ist sehr leicht in Wasser und Weingeist löslich.

Das *Natronsalz* ist besser krystallinisch als das Kalisalz.

Das *Zink-*, *Blei-* und *Kupfersalz*, durch doppelte Zersetzung erhalten, scheiden sich unlöslich aus; ebenso das Quecksilberoxydul- und Oxydsalz.

Der *anchoinsaure Aether*, bereitet durch Behandlung einer alkoholischen Lösung der Säure mit Chlorwasserstoffgas, ist eine in Wasser unlösliche, darauf schwimmende ölige Flüssigkeit von angenehmen Geruch.

Die Mutterlauge, aus welcher die Anchoinsäure abgeschieden war und die Waschwässer geben beim Verdampfen Krystalle von Korksäure, die für sich und in ihrem Barytsalz analysirt wurden. Die Säure schmolz bei 126° war leichter in Wasser, fast gar nicht in Aether löslich.

Aus der Mutterlauge von der Korksäure wurde endlich noch eine in Aether und Alkohol sehr leicht lösliche, weniger deutlich krystallisirte Säure erhalten, die nur schwer von talgartigen Beimischungen zu befreien war und bei 110° schmolz. Ihre Analyse führte zu der Formel der Pimelinsäure $C_{14}H_{12}O_8$, denn sie enthielt 52,46 p. C. Kohlenstoff und 7,70 p. C. Wasserstoff.

Ob in dem Rest der Mutterlauge noch Adipinsäure und die anderen Zersetzungsprodukte der Fette, die Laurent und Malaguti fanden, enthalten waren, hat der Verf. nicht näher untersucht.

Es ist durch die Anchoinsäure eine Lücke in der Reihe der Säuren $C_{2n}H_{2n-2}O_8$ ausgefüllt, und die einzelnen Glieder zeigen unter einander die gewünschte Analogie in den Eigenschaften mit Ausnahme des Schmelzpunktes der Fettsäure und gewisser Eigenschaften der Pyroweinsäure, wessalb es der Verf. für zweifelhaft hält, ob letztere wirklich zu jener Reihe gehöre. Denn sie weicht wesentlich ab durch ihre unzersetzte Flüchtigkeit, niedrigen Schmelzpunkt und die Unschädlichkeit ihrer Dämpfe gegen die Respirationswerkzeuge.

VI.

Ueber den Einfluss der Citronensäure bei gewissen chemischen Reactionen.

Der auffallende Umstand, dass eine Lösung, die Alaun, phosphorsaures Natron und Citronensäure enthielt, durch Barytsalze nicht gefällt wurde, veranlasste J. Spiller (*Quart. Journ. of the Chem. Soc.* 1857. *Jul. X*, 110.) mehre Reactionen anderer Basen und Säuren bei Anwesenheit von Citronensäure zu prüfen und er gelangte zu dem Resultat, dass die Citronensäure eine grosse Anzahl der gewöhnlichen Reactionen verhindert. Dies ist namentlich der Fall, wenn sie als citronensaures Alkali vorhanden ist und die Ursache davon scheint in der Entstehung löslicher Doppelsalze zu liegen. Darum hat die hindernde Kraft derselben auch bestimmte Grenzen, welche indessen vom Verf. nicht ausgemittelt sind, ausser bei dem schwefelsauren Natron und einem Barytsalz. Wenn 3 Aeq. $\dot{N}a\ddot{S}$ und 1 Aeq. $\dot{N}a_3\bar{C}i$ gelöst sind, so erzeugt darin ein Barytsalz keinen bleibenden Niederschlag, bis das schwefelsaure Salz vermehrt wird. Sind 2 Aeq. $\dot{N}a_3\bar{C}i$ und 3 Aeq. $\dot{B}a\bar{C}i$ gemengt, so schlägt ein wenig Glaubersalzlösung sofort schwefelsauren Baryt nieder. Ausserdem entsteht im ersten Fall ebenfalls eine Ausscheidung von $\dot{B}a\ddot{S}$ beim Sieden oder bei Zusatz überschüssigen salpetersauren Baryts oder bei Zusatz von Salz-, Essig-, Wein- oder Oxalsäure. Daher verhütet auch freie Citronensäure nicht die Ausscheidung des Barytsulphats. Eben so verhalten sich die Sulphate des Strontians und Bleis, und das Bleisulphat ist überdies in citronensaurem Natron löslich.

Eben so wie das Sulphat werden auch das Phosphat, Carbonat, Borat, Oxalat, Citrat, Tartrat und Fluorid des Baryts nicht gefällt, ja sämmtliche, mit Ausnahme des Sulphats, werden, schon gefällt, durch citronensaures Natron wieder gelöst. Dasselbe gilt vom kohlensauren, phosphorsauren und oxalsauren Kalk, wesshalb bei Anwendung von Kalksalzen zur Erkennung der Citronensäure mit einem

ansehnlichen Ueberschuss des Kalksalzes gekocht werden muss. — Das Sulphat, Phosphat und Carbonat des Strontians werden auch nicht gefällt.

Während phosphorsaure und kohlensaure Magnesia in Lösung bleiben, werden Magnesiahydrat und das Doppelphosphat mit Ammoniak durch citronensaures Natron an der Ausfällung nicht gehindert.

Die Oxyde des Eisens, Chroms und Aluminiums und ihre Phosphate werden durch Ammoniak nicht gefällt, ebenso wenig Eisenoxyd durch benzoësaures oder bernsteinsaures Ammoniak oder Kaliumeisencyanür; letzteres verursacht eine gelbe Färbung der Lösung und erst bei grossem Ueberschuss eine blaue Färbung, Berlinerblau fällt aber erst nach Zusatz von Salzsäure im Ueberschuss. Auch die bekannten Färbungen der Eisenoxydsalze durch essigsaures Kali, Kaliumeisencyanid und Schwefelcyankalium treten nicht ein, und Gleiches gilt vom Eisenoxydulsalze und dem Kaliumeisencyanid. — Eisenoxydulsalze werden durch Kali und Ammoniak nicht gefällt, auch wenn Phosphorsäure da ist und die alkalische Lösung färbt sich verdünnt mit Schwefelammonium olivengrün.

Manganoxydulsalze werden durch Kali oder Kalicarbonat nicht gefällt, eben so wenig bringt Schwefelammonium einen Niederschlag hervor, ja es wird sogar das *fleischrothe Schwefelmangan durch citronensaures Natron gelöst.*

In den Nickel- und Kobaltsalzen sprechen die fixen und kohlensauren Alkalien und Kaliumeisencyanüre nicht an, dagegen Schwefelammonium.

Zinkoxyd wird durch Kali gefällt, durch kohlensaures Kali nicht, aber Schwefelammonium und Kaliumeisencyanür verfehlen ihre Wirkung nicht.

Die aus *saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff fällbaren* Metalloxyde behalten diese Eigenschaft bei, *nur arsenige Säure nicht*, wenn nicht die Lösung viel freie Salzsäure enthält.

Bleisalze werden meistens in Lösung gehalten; eben so Silbersalze, von diesen jedoch werden wie gewöhnlich

gefällt das Chlorid, Bromid, Jodid, Ferrocyanid und Sulphocyanid.

Quecksilberoxydulsalze zerfallen durch Kali in Metall und Oxydsalze, aber das Chlorür, Bromür und Jodür werden wie gewöhnlich gefällt. — Oxydsalze fallen nicht durch Kali und kohlensaures Kali aber sogleich durch Ammoniak.

Wismuthoxyd wird durch Kali und kohlensaures Kali nicht gefällt und das Chlorid durch Wasser nicht zerlegt.

Kupferoxydsalze und Cadmiumsalze verhalten sich wie Wismuthoxydsalze, aber erstere werden durch Kaliumeisencyanür gefällt.

Zinnoxydul- und Oxydsalze bleiben durch Ammoniak gelöst. — Antimonchlorid wird durch Wasser nicht zersetzt.

Arsenige Säure wird bei Anwesenheit freier Citronensäure oder eines neutralen citronensauren Salzes durch Schwefelwasserstoff nicht ausgeschieden, und Schwefelarsenik löst sich leicht in Citronensäure oder einem ihrer Salze (soll wahrscheinlich heissen Alkalisalze), aber Salzsäure fällt aus allen diesen Lösungen das Schwefelarsen sogleich und vollständig. Arsenigsaures Silber, Kupfer, Kalk und Baryt eben so arsenigsaures Blei, Silber und Baryt bleiben in Lösung.

Die Reaction des Zinnchlorürs auf Goldchlorür giebt keine Purpurfarbe, sondern ein schmutziges Grün.

Da die meisten specifischen Reagentien bei Anwesenheit von Citronensäure ihre Dienste versagen, so hat der Verf., um eine Citronensäure auf Beimischung von Weinsäure zu prüfen, am besten gefunden, die concentrirte Lösung mit essigsaurem Kali und dann mit Alkohol zu versetzen. Ist umgekehrt ein wenig Citronensäure in viel Weinsäure zu suchen, so wird wie vorher verfahren und das alkoholische Filtrat nach Entfernung des Alkohols mit überschüssigem Chlorcalcium gekocht.

VII.

Ueber die oxalsauren Salze der schweren Metalloxyde.

In Anschluss an ihre früheren Mittheilungen (s. di Journ. LXXI, 295.) geben A. Souchay und E. Lenss die Resultate ihrer weitern Untersuchungen über die O: late (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIII, 308).

Oxalsaures Quecksilberoxydul wird durch Fällung v salpetersaurem Quecksilberoxydul mit überschüssiger Ox säure erhalten. Das Salz scheidet sich sofort als kryst linischer Niederschlag aus, der auch in siedendem Was unlöslich ist, lufttrocken wasserfrei ist, aber hartnäc hygroskopisches Wasser zurückhält. Formel $\dot{H}g_2C_4O_6$. gerirt man Quecksilberoxydul mit Oxalsäure warm, scheidet sich Quecksilber aus und es bildet sich das Ox oxalat. Dasselbe geschieht, wenn das oxalsaure Que silberoxydul lange Zeit bei 100° getrocknet wird und Vff. schreiben diese Zersetzung bei so niedriger Tem ratur auf Rechnung des hygroskopischen Wassers, de das wirklich wasserfreie Oxydulsalz, welches durch hitzen des Oxydsalzes bei 164° entsteht, verträgt eine Te peratur von 175°, ehe es sich zerlegt. Umgekehrt ist Oxydsalz bei Gegenwart von Wasser beständig.

Durch längeres Kochen mit Wasser zersetzt sich Oxydulsalz theilweis in Metall und Oxydsalz und letzte löst sich ein wenig in Wasser.

In kalter Salpetersäure ist das Salz fast gar nicht, heisser leicht löslich, in Oxalsäure dagegen völlig unl lich. In Cyankalium und Schwefelcyankalium löst es s beim Erwärmen leicht unter Abscheidung von Metall; Ammoniaksalzen löst es sich nur wenig. Kalte Lösu von oxalsaurem Kali nimmt nichts auf; warme zerse das Salz in Quecksilberoxyd-Kali-Oxalat. Eben so v halten sich die Oxalate der beiden andern Alkalien.

Die fixen Aetzalkalien scheiden schwarzes Oxydul a phosphorsaures Natron erzeugt ein gelbes Pulver (Oxyd *phosphat).*

Durch Reibung, Schlag und Stoss wird das Salz, wie das Oxydsalz, unter Explosion zerlegt.

Basisch oxalsaures Quecksilberoxydul-Ammoniak. Das Produkt von der Einwirkung verdünnten Ammoniaks auf frisch gefälltes oxalsaures Quecksilberoxydul ist nicht, wie Harff behauptet, eine bestimmte Verbindung, sondern sehr wechselnder Zusammensetzung je nach der Menge des angewandten Ammoniaks, nach der Zeit des Auswaschens und der Art des Trocknens.

Oxalsaures Silberoxyd fällt fast vollständig durch Oxalsäure als unlösliches krystallinisches Pulver heraus. Dieses ist in kaltem und heissem Wasser nur wenig löslich, eben so in verdünnter heisser Salpetersäure, leicht in concentrirter heisser Säure unter nachheriger Auskrystallisirung des Silbernitrats.

In ziemlich grossen Prismen scheidet sich das Silberoxalat aus einer im Dunkeln verdunstenden Lösung in Ammoniak aus; am Licht färbt sich das feste Salz sowohl als seine Lösungen in Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak braunviolett oder braun.

Das Salz ist wasserfrei, $\dot{A}g_2C_4O_6$, beginnt bei **110°** sich zu zersetzen und hinterlässt bei **150°** nur Silber, plötzlich erhitzt verpufft es. In Oxalaten der Alkalien unlöslich bildet es auch mit diesen keine Doppelsalze.

In einem Strom trocknen Ammoniakgases erhalten, schwillt das Silbersalz auf und nimmt 4 Aeq. NH_3 auf, welche Verbindung leicht in Wasser löslich ist und bei schnellem Erhitzen weniger heftig sich zersetzt.

Wenn in eine heisse Lösung von Cyanquecksilber das Silberoxalat eingetragen und dann Ueberschuss von Ammoniak hinzugefügt wird, so scheidet sich oxalsaures Quecksilberoxyd aus und das Filtrat liefert perlmutterglänzende Blätter von $2AgCy+NH_3$, die an der Luft schnell ihr Ammoniak verlieren.

Oxalsaures Cadmiumoxyd. Das wasserfreie Salz entsteht durch Digestion von kohlensaurem Cadmiumoxyd in der Wärme. Wird aber zu Chlorcadmiumlösung Oxalsäure gesetzt, so scheiden sich mikroskopisch tafelförmige Krys-

talle $\dot{C}d_2C_4O_6 + 6\dot{H}$ aus, die bei 100° vollständig ihr Wasser verlieren.

Das Salz erfordert 13000 Th. kaltes und 11000 Th. siedendes Wasser zur Lösung. Oxalsäure und Essigsäure lösen es nur unbedeutend, Ammoniak und Ammoniaksalze bedeutend leichter und Salpeter-, Salz- und Schwefelsäure leicht.

Die Angabe Marchand's über die Zerlegung des wasserfreien Salzes bei 340° in Suboxyd haben die Vff., wie schon früher A. Vogel jun., nicht bestätigt gefunden, vielmehr bildet sich dabei Oxyd und Metall.

Ein *Doppelsalz mit Kali* entsteht, wenn eine siedende Lösung von neutralem Kalioxalat mit dem Cadmiumsalz gesättigt wird. Aus dem erkaltenden Filtrat scheiden sich klare mikroskopische Quadratoctaëder aus $(\dot{C}d\dot{K})C_4O_6 + 2\dot{H}$, die bei 100° ihr Wasser verlieren und mit Wasser sich zerlegen.

Das *Natrondoppelsalz* entsteht und verhält sich wie das vorige, hat auch dieselbe Zusammensetzung.

Doppelsalze mit Ammoniak giebt es mehre, je nach der verschiedenen Art der Darstellung.

$\dot{C}d_2C_4O_6 + 2NH_3 + 4\dot{H}$ nadelförmige Krystalle, die aus einer mit Cadmiumoxalat gesättigten Ammoniakflüssigkeit in der Kälte sich ausscheiden, an der Luft einen Theil Ammoniak und bei 100° Wasser und Ammoniak verlieren, dabei sich aber auch bräunlich färben.

$2.[(\dot{C}d\dot{N}H_4)C_4O_6] + 5.[(\dot{N}H_4)_2C_4O_6] + 18\dot{H}$ ein Haufwerk von mikroskopischen Krystallen, die sich aus einer mit dem Cadmiumsalz siedendheiss gesättigten concentrirten Lösung von neutralem Ammoniakoxalat ausscheiden, wenn das Filtrat mit Wasser verdünnt wird. Das Doppelsalz verliert bei 100° sein Wasser vollständig.

$2.[(\dot{C}d\dot{N}H_4)C_4O_6] + 7.[(\dot{N}H_4)_2C_4O_6] + 22\dot{H}$ harte Krystallkrusten, die sich aus der Lösung des vorigen Salzes ausscheiden, wenn dieselbe ohne Wasserzusatz erkalten *gelassen wird.*

Die Doppelsalze mit Ammoniak werden durch Wasser alle zersetzt und sind in Ammoniak leicht, in Weingeist gar nicht löslich.

Das Doppelsalz, welchem Rammelsberg die Formel $4.\dot{N}H_4\ddot{C} + \dot{C}d\ddot{C} + 8\dot{H}$ zugetheilt (s. dies. Journ. LXV, 378), sind die Vff. mehr geneigt, als $2.[(\dot{C}d\dot{N}H_4)C_4O_6] + 3.[(\dot{N}H_4)_2C_4O_6] + 14\dot{H}$ anzusehen, weil einerseits Rammelsberg's Analysen mit dem Wassergehalt von 7 At. besser übereinstimmen und dann die zuletzt aufgestellte Formel eben nichts anderes als die Uebersetzung in die der Oxalsäure als zweibasiger Säure ist, andererseits weil die Analogie mit den anderen zuvor erwähnten Ammoniakdoppelsalzen den Gehalt von 14 At. $\dot{H}$ verlange.

VIII.

Ueber das Verhalten des Guanins gegen Oxydationsmittel.

Um zu erforschen, ob das Guanin im thierischen Körper eine Veränderung[?] und welche erleide, hat Dr. G. Kerner (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIII, 249) mehrere Versuche an Kaninchen angestellt, zuvor aber das Verhalten desselben gegen Oxydationsmittel untersucht.

Wenn frisch gefälltes Guanin in Natronlauge mit übermangansaurem Kali behandelt wird, zuletzt in der Wärme bei 70—80°, so entweicht Ammoniak und die Lösung enthält Oxalsäure, Kohlensäure, Harnstoff und eine dem Guanin ähnliche, durch Salzsäure fällbare Substanz, welche der Verf. *Oxyguanin* nennt. 10 Gr. Guanin verlangen zu ihrer Zersetzung 24 Gr. krystallisirtes übermangansaures Kali und liefern 2,8—3,5 Gr. Oxyguanin.

Das aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure gefällte Oxyguanin ist gelatinös, röthlich weissgelb, geruch- und *geschmacklos, unlöslich* in Wasser, Alkohol, Aether

und kalter Salz-, Essig-, Phosphor-, Schwefel- und Oxalsäure. In Salpetersäure löst es sich und scheidet sich beim Verdampfen unverändert wieder aus; dasselbe gilt von den Alkalien und Kalk- und Barytwasser; in doppeltkohlensauren Alkalien ist es ein wenig löslich. Die Zusammensetzung des Oxyguanins ist $C_{10}H_7N_4O_9$ in **100** Th.:

		Berechnet.
C.	30,67	30,8
H	3,58	3,6
N	28,70	28,7
O	37,05	36,9

Die vorstehenden Zahlen beziehen sich auf ein völlig farbloses Oxyguanin, welches durch Silberoxyd gereinigt ist. Wenn man nämlich in Ammoniak gelöstes Oxyguanin mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so scheidet sich anfangs mit der Silberverbindung sämmtlicher Farbstoff aus und aus dem Filtrat fällt durch Schwefelsäure reines Oxyguanin nieder.

Das *Oxyguanin-Silberoxyd* ist weiss, gallertartig, wird durch das Licht bald verändert, und besteht aus $N_{10}H_7N_4O_9$ Äg.

Da die Anwesenheit des Guanins im normalen Harn bis jetzt nicht mit Sicherheit bekannt ist und aus den obigen Versuchen eine Bildung von Harnstoff bei Zersetzung desselben eintritt, so untersuchte der Verf. den Harn zweier Kaninchen, die mehrere Tage lang im Futter Dosen von 3—10 Grm. Guanin enthielten. Der normale Harn dieser Thiere enthielt 2,8 Gr. Harnstoff, und nach dem Genuss des Guanins bis 7,81 Grm., sonst weder unzersetztes Guanin, noch Harnsäure, noch Hippursäure, noch Oxalsäure. Da aber das Quantum des ausgesonderten Harnstoffs von der gegebenen Guaninmenge nur ein Theil war, so wurden die Excremente untersucht und in diesen fand sich unzersetzes Guanin vor. Dass aber die Kaninchen in den normalen Excrementen kein Guanin entleeren, davon überzeugte man sich durch directe Versuche.

IX.

Verbindungen des Guanins.

Ausser den früher (s. dies. Journ. LXXI, 104.) erwähnten Verbindungen des Guanins hat G. Kerner noch die brom- und jodwasserstoffsaure Verbindung dargestellt. (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIII, 268.)

Bromwasserstoff-Guanin krystallisirt aus einer heissen Lösung des Guanins in Bromwasserstoffsäure beim Erkalten in gelblich-weissen Prismen, $3.(C_{10}H_5N_5O_2HBr)+7\dot{H}$, die unter 100° verwittern, bei 180° schmelzen und sich aufblähen und später Bromwasserstoff abscheiden.

Die Zusammensetzung ist in 100 Th.:

		Berechnet.
Guanin	59,7	59,68
Bromwasserstoff	31,9	32,02
Wasser	8,4	8,30

Jodwasserstoff-Guanin, auf dieselbe Art wie die vorige Verbindung dargestellt, ist derselben auch ähnlich im äussern Ansehen. Aber die Krystalle färben sich an der Luft schnell gelb und die Mutterlauge davon, welche gelborangeroth wird, liefert beim Concentriren citronengelbe Blättchen eines anscheinend sauren Salzes. Beiderlei Krystalle zersetzen sich an der Luft schliesslich vollkommen und Aether zieht aus der dunkelbraunrothen Masse alles Jod aus.

Um reines Salz zu erhalten, werden die frisch dargestellten und schon gelblichen Krystalle in heissem Wasser so lange mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, bis Farblosigkeit eingetreten ist. Die noch heiss vom Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit liefert völlig farblose Krystalle, die zwischen Fliesspapier gepresst, die Zusammensetzung $3.(C_{10}H_5N_5O_2HJ)+7\dot{H}$ besitzen, in 100 Th.:

		Berechnet.
Guanin	50,3	50,4
Jodwasserstoff	42,9	42,6
Wasser	6,8	7,0

X.

Ueber das Vorkommen von Harnstoff, Taurin und Scyllit in den Organen der Plagiostomen.

Von

G. Staedeler und **Fr. Th. Frerichs.**

Bei Fortsetzung unserer Untersuchungen über das Vorkommen von Leucin und Tyrosin in den Organen von Menschen und Thieren, die sich gegenwärtig über *alle* Thierklassen mit Ausnahme der *Polypen* und *Infusorien* ausdehnen, hat sich die früher von uns ausgesprochene Ansicht, dass diese Körper als wichtige Produkte des Stoffwechsels betrachtet werden müssen, vollkommen bestätigt. Nur in wenigen Thierklassen, in den Eingeweidwürmern, den Seequallen u. e. a. haben wir diese Körper bisher nicht nachweisen können, während andere, ganz besonders die Crustaceen, Spinnen und Insekten durch ihren Reichthum an Leucin, zum Theil auch an Tyrosin, ausgezeichnet sind. Bald findet sich daneben Harnsäure in sehr ansehnlicher Menge, z. B. bei allen Insecten, bald fehlt diese gänzlich, wie wir es bei den Crustaceen und Spinnen fanden. Mehrfach beobachteten wir auch das Vorhandensein ansehnlicher Mengen von Zucker, in solchen Fällen, wo Leucin fehlte, namentlich bei den Eingeweidwürmern und einigen Muscheln, auch bei hydropischen Flüssigkeiten, und es scheint uns dieses um so bemerkenswerther zu sein, da wir mehrere kranke Lebern, welche reich an Taurin waren, mit negativem Resultat auf Zucker prüften. Dass sich beide Stoffe gegenseitig ausschliessen, wollen wir übrigens keineswegs behaupten, denn wir haben in einigen Fällen auch Zuckerreaction neben Leucin erhalten; immerhin bleibt dabei aber die Unsicherheit der Reaction zu berücksichtigen, da es sich herausgestellt hat, dass auch das Leucin die alkalische Kupferlösung reducirt, worauf wir

bei früheren Untersuchungen noch nicht aufmerksam geworden waren.

Infusorien in hinreichender Menge für eine Untersuchung zu bekommen ist nicht wohl möglich; dagegen haben wir die Hoffnung einige Polypen, die wir seit zwei Jahren während der Herbstferien an der Küste der Nordsee vergebens suchten, binnen Kurzem von einem Freunde aus Nizza zu erhalten, und da hiermit die Untersuchung über das Vorkommen von Leucin und Tyrosin im Thierreich zum Abschluss kommt, so halten wir es für passend, unsere ausführlichen Mittheilungen noch für kurze Zeit hinauszuschieben, und theilen für jetzt nur einige sehr merkwürdige Beobachtungen mit, die wir bei der Untersuchung der Organe mehrerer Knorpelfische zu machen Gelegenheit hatten.

Wir hatten das Glück im Herbst 1856 neben verschiedenen anderen Seethieren auch einige Rochen (*Raja Batis* und *clavata*) und einen grossen Hayfisch (*Scyllium canicula*) von etwa 7′ Länge bei einem Schellfischfange an der Küste von Norderney zu erhalten, und da wir uns dort ein kleines Laboratorium errichtet hatten, so waren wir im Stande einige Organe derselben sofort zu untersuchen, andere aber, die zu voluminös waren, so vorzubereiten, dass sie ohne Besorgniss vor Zersetzung nach Zürich gesandt werden konnten.

Vom *Hay* hatten wir etwa $^3/_4$ Pfund Blut und 1 Pfund von der 29 Pfund schweren Leber, ferner Milz, Pankreas, Nieren, Kiemen, Herz und Eierstock, vom *Rochen* Leber, Milz, Pankreas, Nieren, Hoden, Eileiterdrüse und Kiemen gesammelt.

Die Organe wurden mit grobem Glaspulver zerrieben, mit dem $1^1/_2$ bis 2fachen Vol. Weingeist angerührt und gepresst, und der Rückstand noch einmal mit einer geringen Menge Weingeist behandelt. In ähnlicher Weise wurde auch mit dem Blute verfahren, und die sämmtlichen Pressrückstände beseitigt.

Die erhaltenen Auszüge wurden filtrirt und der Weingeist verdampft, die Rückstände in Wasser aufgenommen, und die Lösung vom Thran oder anderen fettigen, zum

Theil auch gallertförmigen Materien abfiltrirt, und wieder zum dicken Syrup verdunstet. Durch Behandeln desselben mit heissem absoluten Weingeist, 24stündiges Stehen und Filtration wurde dieser noch in zwei Theile getheilt, in einen wenig gefärbten löslichen Theil und in einen braunen unlöslichen Rückstand.

Der *weingeistige Auszug* wurde zunächst durch Verdunsten von Weingeist befreit, und wenn sich dabei noch fettige Materien abschieden, in Wasser aufgenommen, mit Bleiessig gefällt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit und zum Syrup verdampft. Dieser Syrup enthielt in einigen Fällen etwas Leucin, einmal (Milz des Hayfisches) auch eine Spur Tyrosin, stets *Harnstoff* in ansehnlicher Menge.

Der *Rückstand* war mitunter völlig amorph, mitunter enthielt er Krystalle. In letzterem Falle wurde er in Wasser gelöst, zur freiwilligen Verdunstung hingestellt, und sobald die Krystallisation beendigt war, zum Einsaugen der Mutterlauge auf angefeuchtetes Löschpapier gebracht. Die Krystalle blieben gewöhnlich vollkommen farblos zurück und liessen sich mechanisch von etwas beigemengtem Kochsalz trennen; sie bestanden aus *Taurin* oder einem eigenthümlichen, dem Inosit ähnlichen Körper, den wir *Scyllit* nennen, mitunter auch aus einem Gemenge von beiden. Die Trennung beider Körper gelang leicht durch Bleiessig, welcher aus mässig concentrirten Lösungen den Scyllit als Bleiverbindung ausfällt, während das Taurin*) in Lösung bleibt. In einem Falle (Milz des Hays) wurde auch eine kleine Menge Tyrosin erhalten, das sich neben dem Taurin vorfand, und durch seine Schwerlöslichkeit leicht davon getrennt werden konnte.

---

*) Abgesehen von dem Vorkommen des Taurins in zersetzter Galle, und in Folge dessen im Darmkanal, wurde dasselbe bekanntlich zuerst von Cloëtta (Siehe dies. Journal Band. LXVI, pag. 211.) im Lungengewebe des Ochsen, später auch in den Nieren aufgefunden. Ebenfalls fanden es Valenciennes und Fremy (Chem. Centralbl. 1856 S. 129) in der Muskelfaser der Auster und *des Tintenfisches*, und betrachteten dasselbe als einen für die Mollus-

Leucin und Tyrosin schienen in den Organen der Rochen ganz zu fehlen, nur in den Hoden wurden einige Formen beobachtet, die Leucin sein konnten. Auch im Blute und mehreren Organen des Hays wurde weder der eine noch der andere Körper gefunden, nur in der Milz, im Pankreas, in den Kiemen und im Eierstock war Leucin unzweifelhaft nachweisbar. In der Milz fand sich auch eine geringe Menge Tyrosin.

Kreatin war in keinem der Organe, selbst nicht im Herzen des Hays mit Sicherheit nachzuweisen Wenn es bei Untersuchungen auftritt, so findet es sich in dem Rückstande, in welchem Scyllit und Taurin angetroffen werden.

Auf Harnstoff wurden die sämmtlichen Organe der Rochen und des Hays untersucht, mit Ausnahme von Milz, Pankreas, Kiemen und Eierstock des letzteren. Ueberall waren kolossale Quantitäten von Harnstoff vorhanden, so dass die Syrupe auf Zusatz von einem gleichen Volumen Salpetersäure zu einem festen Brei erstarrten. — Auf die Leber des Hays berechnen sich, trotz ihres grossen Fettreichthums, mindestens 2 Unzen Harnstoff, und alle übrigen Organe, auch das Blut, waren verhältnissmässig weit reicher daran. Wir haben uns natürlich nicht damit begnügt den Harnstoff nur durch die Reaction mit Salpetersäure nachzuweisen, sondern wir haben die Verbindung mehrfach umkrystallisirt und eine grosse Menge reinen Harnstoff daraus gewonnen.

Auf Harnsäure haben wir nur in einem Falle Rücksicht genommen; wir konnten sie in der Leber des Hayfisches nachweisen.*)

---

kenmuskeln characteristischen Bestandtheil. — Wir fanden das Taurin ebenfalls in ansehnlicher Menge im Schliessmuskel der Auster, auch in den Kiemen derselben, denen indess ein Theil des Mantels beigemengt war. Dagegen konnten wir es im Schliessmuskel, im Mantel und in den Kiemen von etwa 60 Teichmuscheln *(Anodonta anatina)* nicht mit einiger Sicherheit nachweisen. Wir beobachteten in dem Extract einige wenige kleine Krystalle, die nicht isolirt werden konnten, und die wir eher für Gyps als für Taurin halten möchten.

*) Eine empfehlenswerthe Methode zur Nachweisung und Abscheidung von Harnsäure, die seit Jahren mit bestem Erfolg im

Taurin wurde in reichlichster Menge im Blute des Hays gefunden, in kleinerer Menge in Leber, Milz und Nieren des Rochen.

Scyllit fanden wir am reichlichsten in den Nieren des Rochen und des Hayfisches, ausserdem in der Leber und der Milz des ersteren und in der Leber und den Kiemen des letzteren.

Der *Scyllit* ist ein stickstoff- und schwefelfreier Körper, der manche Aehnlichkeit mit dem Inosit hat, sich aber weit schwerer in Wasser auflöst, und sehr leicht in harten,

---

Laboratorium zu Zürich Anwendung findet, gründet sich auf das Verhalten derselben gegen Bleisalze. Die Lösungen werden nicht durch Bleizucker, wohl aber durch Bleiessig, und zwar vollständig gefällt. Versetzt man die zu untersuchende Flüssigkeit, die wenn Albumin vorhanden ist, vorher davon befreit werden muss, mit Bleizucker, filtrirt sogleich vom entstandenen Niederschlage ab, und setzt Bleiessig hinzu, so hat sich nach etwa 24 Stunden alle Harnsäure als harnsaures Bleioxyd abgeschieden. — Organe oder auch ganze Thiere, z. B. Insekten, zerreibt man mit Glaspulver, setzt etwa das 2—3fache Volum. Weingeist hinzu, und lässt 12—18 Stunden lang stehen. Darauf wird die Flüssigkeit abgepresst und filtrirt, und der gesammte Rückstand, der alle Harnsäure enthält, in Wasser gleichmässig vertheilt und eine Stunde lang im Wasserbade erhitzt. Aus der abgepressten Flüssigkeit fällt man dann, wie angegeben, die Harnsäure. — Das harnsaure Bleioxyd wird endlich in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und die zum Sieden erhitzte Flüssigkeit filtrirt. Beim Verdampfen des farblosen Filtrats scheidet sich die Harnsäure in farblosen oder schwach bräunlichen Krystallen ab, mitunter in fast regelmässigen sechsseitigen Tafeln, so dass man sie für Cystin halten könnte. — Enthielten die auf Harnsäure zu prüfenden Flüssigkeiten viel Chlormetalle (z. B. seröse Exsudate u. a), so enthält die schliesslich erhaltene Harnsäurelösung neben einigen anderen Stoffen viel Salzsäure, und der Verdampfungsrückstand wird dann mitunter fast schwarz durch Bildung von huminartigen Materien. In diesem Falle wird der trockne Rückstand noch einmal in siedendem Wasser aufgenommen, der Farbestoff durch Bleizucker gefällt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit, und wieder verdampft. — Mitunter ist der Harnsäure auch jener, dem Xanthin ähnliche Körper beigemengt, wovon früher mehrfach die Rede gewesen ist. (Annal. d. Chem. u. Pharm. 289 u. 304); man kann diesen durch Waschen mit Ammoniak entfernen, wobei aber auch etwas Harnsäure in Lösung geht. St.

mitunter ziemlich grossen, glasglänzenden Krystallen anschiesst. Die Krystalle sind klinorhombische Prismen, deren Basis auf die scharfe Kante aufgesetzt ist. Mitunter werden die Krystalle tafelförmig, bei rascher Abscheidung sind sie dem Inosit oft ganz ähnlich. Sie enthalten aber kein Krystallwasser, verwittern also weder an der Luft noch bei gelindem Erwärmen, und geben bei der Behandlung mit Salpetersäure, Ammoniak und Chlorcalcium keine Inositreaction. Der Geschmack ist schwach süsslich. Beim Erhitzen auf Platinblech verbrennt der Scyllit mit heller Flamme unter Zurücklassung von Kohle, die leicht fortgebrannt werden kann. Im Glasrohr schmilzt er ziemlich schwer unter Aufschwellen und Schwärzung, und in stärkerer Hitze tritt Verkohlung unter Entwicklung saurer, nach verbrennendem Zucker riechender Dämpfe ein.

Die wässerige Lösung reagirt vollkommen neutral, und wird nicht von Bleizucker, wohl aber durch Bleiessig nach wenigen Augenblicken kleisterähnlich gefällt. Diese Reaction ist ganz übereinstimmend mit der des Inosits. Wird die Bleiverbindung in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt, so erhält man ein Filtrat, aus welchem beim Verdunsten der Scyllit wieder anschiesst. In absolutem Weingeist ist er unlöslich, und wird aus der wässerigen Lösung auf Zusatz von Weingeist wieder abgeschieden, entweder als schweres Krystallpulver, oder wenn der Weingeist ganz allmählich zugesetzt wird, in hübsch ausgebildeten, lebhaft glasglänzenden, einzelnen Krystallen.

Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. löst den Scyllit nicht in der Kälte und beim Kochen nur langsam, ohne Gasentwicklung. Die Lösung enthält unveränderten Scyllit, der sich auf Zusatz von Weingeist stickstofffrei in der ursprünglichen Form wieder abscheidet. Auch kalte und gelinde erhitzte concentrirte Schwefelsäure wirkt nicht darauf ein, bei stärkerer Erhitzung tritt dagegen Zersetzung unter Einwirkung von schwefliger Säure ein, und die Lösung färbt sich erst gelb, dann roth und zuletzt rothbraun. Mit concentrirter Natronlauge kann der Scyllit,

ohne Färbung zu erleiden, gekocht werden; auch reducirt er nicht die alkalische Kupferlösung.

Der Scyllit schliesst sich offenbar dem Inosit nahe an, nicht nur in mehreren Reactionen, sondern selbst in Betreff des Vorkommens; denn während der letztere in grösster Menge in den Nieren gesunder Menschen und höherer Thiere (Ochs) vorkommt, findet sich der Scyllit in grösster Menge in den Nieren der genannten Knorpelfische. Vielleicht haben beide Körper gleiche Zusammensetzung; für jetzt war unser Material leider nicht ausreichend um eine Elementaranalyse zu machen, da es zunächst am wichtigsten war, die Eigenschaften des Scyllits festzustellen, und die Identität der in den verschiedenen Organen auftretenden Krystalle nachzuweisen.

In den Organen der Knochenfische haben wir weder Taurin, noch Scyllit, noch Harnstoff gefunden. Wir untersuchten die Organe vom Schellfisch und vom Hecht. Da der letztere nur von Fischen lebt, so ergab sich daraus zugleich, dass die Nahrung nicht von wesentlichem Einfluss auf die Bildung jener Körper sei, was noch weiter dadurch bestätigt wurde, dass wir auch in den Organen und im Blute des Seehundes jene Körper vermissten. In dem Blute fand sich zwar eine Spur von Harnstoff, aber nicht grösser, wie man sie in dem Blute aller höheren Thiere findet.

So schien denn das Auftreten jener Körper für die Abtheilung von Fischen eigenthümlich zu sein, welche man als Knorpelfische zu bezeichnen pflegt. Nach der alten Eintheilung rechnet man dazu die *Störe*, die *Selacier* (Hayfische, Rochen u. e. a.) und die *Sauger*. Von den letzteren haben wir die Pricke (*Petromyzon fluviatilis*) mit negativem Resultat auf Harnstoff untersucht, ebensowenig fanden wir denselben in dem Weingeist, in welchem die Eingeweide des gemeinen Störs (*Acipenser Sturio*), allerdings schon seit Jahren aufbewahrt worden waren, und es scheint sich somit das Vorkommen von Harnstoff auf die Selacier zu beschränken, oder auf die Fisch-Abtheilung, die man neuerer Zeit als *Plagiostomen* bezeichnet, wozu die Rochen, die Hayfische und die Seekatze gezählt werden.

Nach einer Seekatze haben wir uns vergebens umgesehen; dagegen erhielt der Eine von uns vor Kurzem auf Norderney einige Exemplare des kleinen *Dornhays* (*Spinax Acanthias*), die sich in Menge in der Nordsee finden. Es wurden davon Muskeln und Nieren gesammelt. In der That fand sich auch hier die kolossale Menge von Harnstoff wieder; in den Muskeln neben viel Kreatin, in den Nieren neben etwas Taurin und Scyllit, während Leucin und Tyrosin nicht vorhanden waren.

Alle Organe der von uns untersuchten Plagiastomen schienen gleichsam von einer ziemlich concentrirten Harnstofflösung durchtränkt zu sein.

Da wir einer Sendung von Rajiden aus Nizza entgegensehen, so hoffen wir bald weitere Mittheilungen über diesen Gegenstand machen zu können, und werden dann nicht versäumen auch die Analyse des Scyllits nachzuliefern.

Im October 1857.

X.

Einige Reactionen des Morphiums.

In dem Bestreben, eine bequemere Methode für die quantitative Ermittelung des Morphiums zu suchen, hat L. Kieffer (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIII., 271) das Verhalten des Alkaloïds gegen verschiedene Verbindungen geprüft, die bisher noch nicht in ihren Beziehungen zu dem Morphium untersucht worden sind.

Da bekanntlich das Morphium auf der Grenze der schwachen Basen und Säuren steht, so untersuchte der Verf. zunächst die Stärke seiner Basicität oder Acidität gegenüber andern ähnlichen Metalloxyden und zwar wählte er die Verbindungen des Kupferoxyds und Silberoxyds mit Ammoniak. Aus den Lösungen derselben fällt Morphium beide Metalloxyde aus, das Kupferoxyd als Hydrat, das Silberoxyd aber als reducirtes Metall. Das Verhalten gegen

Kupferoxyd kann jedoch nicht als Methode zur titrirenden Bestimmung des Morphiums benutzt werden, da das entstandene Morphium-Ammoniak beständig und schnell Ammoniak verliert und daher Morphium sich ausscheidet und in Folge dessen wieder Kupferoxydhydrat präcipitirt wird. Dagegen wäre es möglich, was weiteren Untersuchungen vorbehalten bleibt, auf das Verhalten gegen Silberoxyd-Ammoniak eine Titrirprobe zu gründen.

Vorläufig giebt der Verf. einem Verfahren den Vorzug, welches auf der Reduction des Kaliumeisencyanids zu Cyanür in alkalischen Lösungen bei Anwesenheit von Morphium beruht. Was für eine Veränderung hierbei das Alkaloïd erleide, weiss der Verf. nicht zu sagen, genug seine Versuche ergaben das Resultat, dass durch 1 Aeq. Morphium 1 Aeq. Kaliumeisencyanid zerlegt werde. Wenigstens lieferte diese Probe, auf essigsaures Morphium angewendet, in diesem Salz 79,8 p. C. wasserfreie Basis, was mit der Voraussetzung von 2 Aeq. Wassergehalt im Salz übereinstimmt.

Man kann daher dieses Verhalten zu einer volumino-metrischen Methode anwenden, indem man das nicht zersetzte Kaliumeisencyanid zurücktitrirt und zwar bedient sich zu diesem Zwecke der Verf. des Mohr'schen Verfahrens. Kurz würde die Methode so zur Anwendung kommen: Zerreiben des Morphiums mit dem Kaliumeisencyanid zu trocknem Pulver, sodann unter Befeuchten mit Wasser, Ausspülen der ganzen Masse in einen Kolben, Zusatz von Jodkalium, Salzsäure und Stärkekleister, endlich Austitriren mit unterschwefligsaurem Natron. Die bequeme Einrichtung des Titers der anzuwendenden Substanzen lehrt sich von selbst.

Wenn dieses Verfahren auf die Untersuchung des Opiums angewendet werden soll, ist eine kleine Modification erforderlich. Zwar sind die im Opium neben dem Morphin anwesenden Basen, soweit der Verf. hat ermitteln können, von keinem schädlichen Einfluss, sicherlich wenigstens ist es das Narcotin nicht, aber die Meconsäure zersetzt das rothe Blutlaugensalz. Es wird daher die Analyse des Opiums am zweckmässigsten so ausgeführt: Man zerreibt

1 Grm. Opiumpulver mit 1 Grm. Kaliumeisencyanid, beide getrocknet, aufs feinste und innigste zuerst trocken, dann mit Wasser befeuchtet, und giebt hierauf mit einer grössern Menge Wasser die Masse nebst 1 Grm. trocknem Chlorcalcium in ein Gefäss, welches 150 C. C. fasst und so weit mit Wasser gefüllt wird. Nach einigem Stehenlassen und Schütteln titrirt man die klare Flüssigkeit zu je 15 C. C., indem man 0,1 Grm. Jodkalium (Stärkekleister und Salzsäure im Ueberschuss) zusetzt und mit der Normalflüssigkeit des unterschwefligsauren Natrons austitrirt, aber in einem Zuge hintereinander muss die Operation beendet werden, weil sonst nach kurzer Zeit wieder Jodreaction eintritt. Die unterschwefligsaure Natronlösung titrirt man so, dass 1 C. C. derselben = $^1/_{10000}$ Atom = 0,032933 Grm. Kaliumeisencyanid ist.

XII.

Notizen.

1) *Ueber den Galläpfel-Gerbstoff*

giebt Rochleder in d. Sitzungsber. d. kais. Akad. folgende vorläufige Notiz.

Ich habe vor längerer Zeit der k. Akademie angezeigt, dass die Behandlung gewisser organischer Substanzen mit siedenden Lösungen der Alkalien in einer Atmosphäre von Wasserstoff ein gutes Mittel abgebe, sie zu spalten. Dieses Verfahren hat Herr Kawalier in meinem Laboratorium bei verschiedenen Substanzen in Anwendung gebracht. Mehrere Stoffe, welche bei der Behandlung mit verdünnten Säuren in der Wärme krystallisirten Zucker geben, haben diesen Zucker auch bei dieser Behandlung mit Alkali geliefert, so z. B. eine gelbe krystallisirte Substanz aus den Zweigen der *Thuja occidentalis*, die sich durch Alkalien in Wasserstoffgas, so wie durch Säuren zerlegen lässt in wohl krystallisirten Traubenzucker und einen gelben krystalli-

sirten, dem Quercetin ähnlichen Körper, der durch Ammoniak sich prachtvoll bläulich grün färbt. Ich habe nun Herrn Kawalier veranlasst, auch den Galläpfel-Gerbstoff dieser Behandlung zu unterziehen. Man erhält dabei Gallussäure, welche leicht auf diese Weise rein zu gewinnen ist, und einen amorphen, etwas bitterlich und säuerlich schmeckenden, dem arabischen Gummi ähnlichen, gelblichen Körper, welcher bei der Analyse Zahlen gab, die der Formel $C_{12}H_{11}O_{11}$ entsprechen. Von Zucker hatte sich aus etwa 150 Grm. Gerbstoff auch nicht ein Milligramm gebildet. Die von Gallussäure befreite Flüssigkeit reducirte keine Spur Kupferoxydul aus der Fehling'schen Flüssigkeit. Weitere Versuche, die Herr Kawalier mit grösseren Mengen von Gerbstoff begonnen hat, werden dazu dienen, das Atomgewicht jenes amorphen Körpers zu bestimmen.

---

2) *Nachweisbarkeit des Strychnins.*

Mit Rücksicht auf eine Notiz v. Sicherer's in der Ausburger Allgem. Zeitung, zufolge welcher das Strychnin bei Anwesenheit von Weinsäure und weinsauren Salzen, namentlich Brechweinstein, nicht mehr durch Schwefelsäure und zweifach-chromsaures Kali erkennbar sein sollte, hat Richard Hagen (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIII, 159) eine Reihe Versuche angestellt, welche die obige Behauptung nur unter gewissen Bedingungen bestätigen.

Wenn unverbundenes Strychnin, selbst mit viel Zucker und einer der oben erwähnten Substanzen gemengt, anwesend ist, so lässt weder die Probe mit chromsaurem Kali, noch auch die mit Kaliumeisencyanid oder mit Bleisuperoxyd im Stich. Es wurden geprüft Gemische von 1 Th. Strychnin mit 1, 10, 20, 30 und 60 Th. Brechweinstein und eben solche mit Weinsäure; in allen Fällen erschien nach Zusatz der chromsauren Kalilösung die eigenthümliche Färbung, aber die Dauer derselben war in den Gemengen mit 30 und 60 Th. ungleich kürzer und es trat schnell eine grüne Färbung auf. Wenn statt des Strych-

nins ein Salz desselben genommen wird, so zeigt sich die deutliche Reaction auch bei dem salzsauren, essigsauren und salpetersauren Strychnin, bei letzterem jedoch gar nicht mehr, sobald die Menge Brechweinstein das zwanzigfache von der des Strychninsalzes beträgt. Dagegen lässt in diesem Fall die Probe mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure nicht im Stich.

In den meisten Fällen wird bei der Untersuchung in Vergiftungsfällen das Strychnin als solches nach Stas gewonnen (s. dies. Journ. LIV, 232) und man wird also ohne Weiteres die Prüfung mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure vornehmen können. Wenn aber eine Substanz unbekannter Art direct auf Strychninsalz zu untersuchen wäre, so dürfte die Reaction mit Bleisuperoxyd den Vorzug verdienen. Wenn in diesem Falle Weinsäure gegenwärtig ist, so empfiehlt der Verf. statt der von Fresenius vorgeschlagenen salpetersäurehaltigen lieber reine Schwefelsäure anzuwenden.

---

3) *Ueber oxalsaures Manganoxydul.*

Um den Widerspruch in den Angaben Graham's, Löwenthal's und Hausmann's über den Wassergehalt des oxalsauren Manganoxyduls, in welchem ersterer 5, letztere 2 At. Wasser annehmen (s. dies. Journ. LXI, 184), aufzuklären, hat H. Croft (*Chem. Gaz.* 1857. *No.* 344. *p.* 62) einige Versuche angestellt.

Es wurde concentrirte kalte Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul mit eben solcher von Oxalsäure vermischt und ein körniger weisser Niederschlag erhalten, der bei 100° C. kein Wasser verlor (I. II.). Derselbe Versuch mit kochenden Lösungen angestellt (III).

Zu einer Lösung von 1 Th. Manganvitriol in 30 Th. Wasser setzte man Oxalsäure und erhielt nach einiger Zeit einen röthlichen Niederschlag, der in wenigen Tagen weiss und körnig wurde (IV). Zu derselben Lösung des Mangansalzes wurde oxalsaures Kali gesetzt; es fiel allmählich ein röthlicher krystallinischer Niederschlag, leicht und vo-

luminös, unveränderlich an der Luft, aber bei 100° C. weiss werdend (V).

Eine Lösung von Manganvitriol in 100 Th. Wasser gab bei Zusatz von oxalsaurem Kali einen dem vorigen gleichenden Niederschlag (VI). Dieser hätte das Graham'sche Salz sein sollen.

Die Analyse ergab nun folgende procentige Zusammensetzung an Manganoxydul:

	I.	II.	III.	IV.	V.		VI.	
$\dot{Mn}$	39,38	40,07	40,68	39,83	36,77	36,79	36,64	36,39

Die Formel $\dot{Mn}\ddot{C}+2\dot{H}$ verlangt 39,72 p. C. und die Formel $\dot{Mn}\ddot{C}+3\dot{H}$ 36,09 p. C. Manganoxydul.

Beim Erhitzen dieses Salzes bildet sich rothes Manganoxyd in krystallinischer Gestalt, aber erst nach langem Rösten.

Das rothe Salz wandelt sich in warmer Luft, selbst in geschlossenen Gefässen in die weisse Verbindung um und entwickelt dabei Wasser.

---

4) *Schwefelsaures Phenylchlorid.*

Wenn das nach Scrugham (s. dies. Journ. LXII, 365) bereitete Phenylchlorid mit rauchender Schwefelsäure zusammengebracht wird, so entsteht allmählich eine Verbindung. Diese liefert nach L. Hutchings (*Quart. Journ. of the Chem. Soc.* 1857. *Jul.* X, 102) mit Kalkmilch ein in Tafeln krystallisirendes Salz von der Zusammensetzung $C_{12}H_4ClCaS_2O_6$, in 100 Th.:

		Berechnet.
Ca	9,26	9,46
S	15,22	15,13

Die Säure darin besteht aus den Elementen des Phenylchlorids und der wasserfreien Schwefelsäure.

---

5) *Ueber die Fleischflüssigkeit des Rindes.*

In der Absicht, die in Fleischflüssigkeit enthaltene Milchsäure darzustellen, nahm Ch. L. Bloxam (*Quart. Journ.*

of the Chem. Soc. 1857. *Jul.* X. 153.) 30 Pfund Ochsenfleisch bester Qualität in Arbeit.

Das wässerige Extract, nach Liebig's Vorgang behandelt, gab zunächst eine reiche Ausbeute (197 Grs.) an Kreatin, aber weder Inosit, noch Inosinsäure, noch auch bemerkenswerther Weise eine Spur Milchsäure. Vielmehr fand der Vf. ausser Buttersäure noch zwei bisher unbekannte Stoffe, wenigstens ihren Reactionen nach. Der eine Stoff war basischer Natur, krystallinisch, von deutlich alkalischer Reaction, leicht in Wasser, spärlich in Alkohol, gar nicht in Aether löslich, schmelzbar, nicht ohne Zersetzung flüchtig und sehr stickstoffreich. Der andere Körper war krystallinisch, leicht schmelzbar, unlöslich in Alkohol, Aether und Wasser, löslich in heisser Salzsäure und daraus durch Ammoniak nicht fällbar, löslich in heisser Kalilauge und nicht daraus durch Salzsäure fällbar, schwefelfrei und stickstoffhaltig, und gab mit concentrirter Salpetersäure eine in glänzenden Prismen krystallisirende Verbindung.

---

6) *Ueber die Bereitung des Amyl-Aethyläthers.*

Die von Balard als Amyloxyd beschriebene Verbindung (s. dies. Journ. XXXIV, 131.) erregte schon bei Williamson den Argwohn, dass dieselbe zufolge ihres Siedepunkts nichts anders als Aethyl-Amyläther sei, und Fr. Guthrie hat nach der ein wenig modificirten Methode Balard's in der That diesen Doppeläther gewonnen. (Philos. Magaz. (4) XIV. No. 92. p. 186.)

Eine zur Hälfte mit Fuselöl gefüllte Retorte wird an einen aufwärts gekehrten Kühler befestigt, hierauf trägt man 2 Aequiv. fein gepulvertes Aetzkali in kleinen Portionen nach einander ein und kocht etwa $^1/_2$ Stunde. Zu der nach dem Erkalten erstarrten Masse wird nach und nach 1 Aeq. Jodäthyl mittelst eines langen Trichters gegossen, worauf Verflüssigung und Sieden des Retorteninhalts eintritt. Die Einwirkung unterhält man schliesslich durch Wasserbadwärme, bis das Sieden aufhört, giesst die

klare Flüssigkeit vom Jodkalium und Kalihydrat ab und rectificirt sie. Bei 110° C. ist der Siedepunkt constant und das hierbei Uebergegangene siedet nach sechsmaliger Rectification bei 111°, 112°, 113° C. und besteht aus $C_4H_5O\,C_{10}H_{11}O$, in 100 Th.:

		Berechnet.
C	71,66	72,41
H	14,27	14,65

Offenbar bindet das überschüssige Kali das Wasser, welches bei Bildung des Amyläthers aus dem Fuselöl frei wird und es lässt sich erwarten, dass diese Methode zur Darstellung analoger Doppeläther gut anwendbar sein wird. Sie ist dann um so vortheilhafter, da sie die Anwendung der theuren Metalle der Alkalien erspart.

Der Verf. hat noch einen Versuch angestellt, durch welchen er entscheiden wollte, welche Formel den Doppeläthern zukomme, ob sie wirkliche Doppeläther seien: $\left.\begin{matrix}C_{m+n}H_{m+n+1}O\\C_{m+n}H_{m+n+1}O\end{matrix}\right\} = C_{m+n}H_{m+n+1}O$, oder endlich Alkohole $C_{2(m+n)}H_{2(m+n)+1}O + \dot{H}$. Es wurde der Amyläthyläther mit fünffach Jodphosphor behandelt und die nach der Einwirkung entstandene Flüssigkeit für sich destillirt. Aber der Siedepunkt war nicht constant und bei der Rectification erhielt man gesondert Jodäthyl und Jodamyl. Daraus darf man wohl schliessen, dass die Annahme der Doppeläther die richtige sei.

---

7) *Ueber die Phosphor-, Arsen- und Antimon-Basen.*

Die schon bekannten Aethylbasen, die Arsenik und Antimon enthalten, können gleicherweise wie die entsprechenden phosphorhaltigen Basen mit grösster Leichtigkeit vermittelst derselben Methode dargestellt werden, indem man die Chloride der genannten einfachen Körper auf Zinkäthyl wirken lässt. A. W. Hofmann (*Chem. Gaz.* No. 357. p. 333.) hat auf diese Weise Triäthylphosphin, Triäthylarsin und Triäthylstibin und eine Reihe sehr schön krystallisirter Verbindungen eigenthümlicher Constitution gewonnen, als er jene Aethylbasen in alkoholischer Lö-

sung mit Platinchloridlösung oder Goldchloridlösung versetzte. Nach eingetretener Farblosigkeit setzte die Flüssigkeit in Verlauf kurzer Zeit prächtige farblose oder schwach gelbliche Krystalle ab, welche folgende Zusammensetzung besitzen:

$(C_4H_5)_3PtPCl$	$(C_4H_5)_3AuPCl$
$(C_4H_5)_3PtAsCl$	$(C_4H_5)_3AuAsCl$
$(C_4H_5)_3PtSbCl$	$(C_4H_5)_3AuSbCl$

Der Vf. betrachtet die Constitution dieser Salze analog der der Platinbasen und zwar dem

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \\ Pt \end{matrix}\right\} NCl$$

in welcher Formel der Wasserstoff durch Aethyl und der Stickstoff durch Phosphor, Arsen oder Antimon vertreten sei.

---

8) *Krystallisirtes Zinnoxyd.*

Bei Gelegenheit des Zusammenschmelzens von Schlacken aus dem Giessofen der Broncegeschütze zu Woolwich, die man behufs der Gewinnung des darin enthaltenen Geschützmetalls in besonderen Tiegeln einschmilzt, fand F. A. Abel (*Quart. Journ. of the Chem. Soc.* X, 119.) in einer Höhlung zwischen der oberen Metallfläche und der Schlackendecke lange glänzende Nadeln. Dieselben bestanden unter dem Mikroskop aus vierseitigen gestreiften Prismen, hier und da mit etwas Metall eingesprengt, sehr brüchig und hart bis zum Glasritzen, unlöslich in Säuren und nur in höchster Löthrohrhitze ein wenig schmelzbar. Sie lösten sich in schmelzendem kohlensauren Natron und bestanden aus Zinnoxyd.

Die Beobachtung des Verf. ist nicht neu. Bereits vor 11 Jahren hat Hr. Artillerie-Oberst Törmer in diesem Journal Bd. 37. p. 380 die Bildung von krystallisirtem Zinnoxyd beim Schmelzen von Bronce beschrieben. Ein Stück der mit solchen Krystallen besetzten Masse befindet sich in der Sammlung des hiesigen Laboratoriums.

E.

9) *Ueber einige Reactionen der Chrom-, Nickel- und Kobaltsal*

Die Chromsalze werden bekanntlich bei Gegenwa von Weinsäure durch Ammoniak nicht oder nur theilwei gefällt. F. Pisani (*Compt. rend.* 1857. *t. XLV.* (*No.* 10.) *p.* 34 hat mit Beziehung hierauf gefunden, dass die Fällung auc durch andere organische Säuren verhindert wird. So wer den Chromlösungen, welche überschüssige Oxalsäure ode oxalsaure Alkalien enthalten nicht gefällt oder wenigsten nur theilweise, selbst nach längerem Kochen durch Am moniak oder durch Schwefelammonium. Das violette oxal saure Doppelsalz von Chrom und Kali wird durch Zusat von Ammoniak grün, durchaus aber nicht gefällt.

Dieselbe Erscheinung wie Weinsäure und Oxalsäur bringt auch die Essigsäure in Chromlösungen hervor. I allen diesen Fällen bilden sich dem oxalsauren Chromoxyd Kali analoge Doppelsalze, die nicht durch Alkalien zer setzt werden.

Wenn man zu einer Lösung, welche Nickel und Kobalt neben etwas Eisenoxyd enthält, Ammoniak im Ueberschuss setzt, so fällt mit dem Eisenoxyd eine kleine Quantität Kobalt nieder. Löst man den Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure wieder auf und übersättigt nun mit Ammoniak, so geht das Kobalt allein in Lösung. Es kann aus dieser ammoniakalischen Lösung durch Schwefelammonium gefällt und dann vor dem Löthröhre nachgewiesen werden.

Eine ammoniakalische Kobaltlösung, welche sehr viel Ammoniaksalze enthält, wird in der Kälte nicht durch Kali gefällt, während Nickel unter diesen Umständen sich ausscheidet. Es genügt daher, der ammoniakalischen Lösung dieser beiden Metalle überschüssiges Kali zuzufügen, dann zu filtriren und aus der alkalischen Lösung durch ein Schwefelalkali das Kobalt abzuscheiden. Man kann auf diese Weise sehr wenig Nickel neben viel Kobalt noch erkennen.

1.
r.
r.
r
l.
l.
l.
i
a
i
i

XIII.

Ueber die Mycose, den Zucker des Mutterkorns.

Von

Mitscherlich.

(Aus den Berichten d. Berl. Akad.)

Wiggers erhielt, nachdem er das Mutterkorn mit Aether ausgezogen, mit Alkohol gekocht, die geistige Lösung eingedampft, den Rückstand in Wasser gelöst und diese Lösungen zur Extractdicke eingedampft hatte, bei längerem Stehen derselben Krystalle, welche er für einen besonderen Zucker erklärte*). Vielleicht hat Pettenkofer schon dieselben Krystalle erhalten, die er für phosphorsaures Morphium hielt. Von diesen Krystallen gab Wiggers an Liebig und Pelouze, welche sie einer Analyse unterwarfen; aus seiner Beschreibung und ihrer Analyse, die sie mit einer kleinen und nicht ganz reinen Menge anstellten, schlossen sie, dass diese Krystalle Mannit seien**). Da die Form einiger Krystalle, die der Verf. von Wiggers erhielt, von der des Mannits und anderen bekannten Zuckerarten verschieden war, so stellte er diesen Zucker in grösserer Menge dar, dessen Eigenthümlichkeit sich bestätigte, und da derselbe zu den übrigen Substanzen der Zuckergruppe in einem nahen Verhältniss steht und, wenn seine Eigenschaften erst genauer bekannt sind, gewiss häufiger, wie dieses mit dem Mannit und Inosit der Fall gewesen ist, aufgefunden werden wird, so wurde er einer genaueren Untersuchung unterworfen.

Man erhält diesen Zucker am besten, wenn das Mutterkorn fein gepulvert und mit Wasser ausgezogen wird; die

*) Wiggers Untersuchungen über das Mutterkorn, Ann. der Pharm. Bd. I, p. 129.

**) Ann. d. Pharm. Bd. XIX, p. 285.

filtrirte Flüssigkeit fällt man mit basisch essigsaurem Bleioxyd, womit der Zucker keinen Niederschlag giebt, das überschüssig zugesetzte Bleioxyd wird mit Schwefelwasserstoff aus der filtrirten Flüssigkeit entfernt und diese bis zur Syrupsconsistenz im Wasserbade abgedampft; hinterlässt eine Probe beim Auflösen in Wasser einen Rückstand, so löst man das Ganze wieder auf, filtrirt und dampft wieder ein; die concentrirte Flüssigkeit lässt man längere Zeit stehen; es bilden sich darin Krystalle, und wenn ihre Menge nicht mehr zunimmt, so wird die anhängende Flüssigkeit durch Abspülen mit Alkohol, worin der Zucker unlöslich ist, entfernt. Durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Krystallisiren erhält man die Krystalle farblos und durchsichtig, mit ebenen und gut messbaren Flächen, und von ausgezeichnetem Glanz, wenn man den Zucker in Alkohol, welchen man mit einem Zusatz von Wasser verdünnt, kochend auflöst beim Erkalten der Lösung. — 2 Kilogrm. Mutterkorn gaben 2 Grm. Zucker; das Mutterkorn von 1856 gab bei wiederholten Versuchen und mit abgeänderten Methoden gar keinen Zucker; einmal wurde auch Mannit erhalten; in diesem Jahre hat fast gar kein Mutterkorn gesammelt werden können, da es sich bei der für die Entwickelung des Roggens günstigen Witterung fast gar nicht gebildet hat.

Die Krystalle schmecken süss, sind in Wasser sehr leicht löslich, aus einer heissen wässrigen Lösung, die 50 p. C. Zucker enthält, sondern sich beim Erkalten keine Krystalle aus. In Alkohol sind sie fast ganz unlöslich; kochender Alkohol löst weniger als ein Hundertstel seines Gewichts auf; das Gelöste krystallisirt zum grössten Theil beim Erkalten. In Aether sind sie unlöslich.

Eine Lösung der Krystalle wird durch Baryt- und Kalkerdelösungen nicht gefällt. In einer verdünnten, so wie in einer concentrirten Natronlösung gelöst und damit gekocht bräunte sich die Lösung nicht im Mindesten, selbst wenn sie mehrere Stunden hindurch einer Temperatur von 100° ausgesetzt wurde; auch fand keine nachweisbare Veränderung Statt.

Wird die Lösung der Krystalle mit Natron und schwefelsaurem Kupferoxyd versetzt, so erhält man eine tiefblaue Lösung, welche sich nicht entfärbt und kein Kupferoxydul ausscheidet, erst nachdem sie mehrere Stunden einer Temperatur von 100° ausgesetzt worden war, fand eine sehr geringe Ausscheidung von Kupferoxydul Statt.

Im ersten Hydrat der Salpetersäure löst sich der Zucker mit höchst unbedeutender Wärmeentwickelung auf, Wasser scheidet aus der Lösung eine klebrige Masse aus, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich ist; beim Verdampfen des Alkohols und Aethers blieb das Gelöste wieder im klebrigen Zustande zurück. Erhitzt schmilzt dieser Körper zuerst und zersetzt sich dann unter Feuererscheinung und schwacher Detonation. — Wird der Zucker mit gewöhnlicher Salpetersäure gekocht, so zersetzt er sich unter Bildung von Oxalsäure.

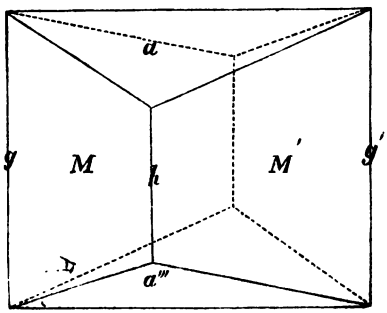
Gegen Salpetersäure, Alkalien und gegen schwefelsaures Kupferoxyd verhält sich dieser Zucker also wie Rohrzucker.

In rauchender Schwefelsäure, wie in gewöhnlicher löst er sich ohne Zersetzung; die Lösung ist farblos, wird sie bis 100° erhitzt, so findet eine Zersetzung Statt unter starker Bräunung.

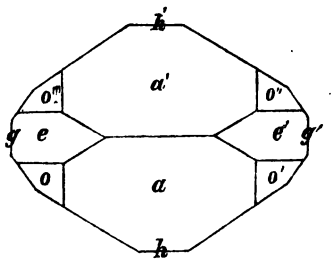
Beim Krystallisiren übt die lösende Flüssigkeit auf die Ausbildung der Krystalle dieses Zuckers, wie ähnlicher Zuckerarten, z. B. der Sorbine, einen grossen Einfluss aus; aus einer wässerigen Lösung erhält man ihn gewöhnlich mit krummen, aus einer alkoholhaltigen mit sehr schönen ebenen Flächen. Bei verschiedenen Gelegenheiten habe ich auf diese Thatsache schon aufmerksam gemacht, und zwar zuerst beim sauren phosphorsauren und arseniksauren Kali, welche man aus einer Lösung, die etwas neutrales Salz enthält, mit ebenen Flächen erhält, bei einem Ueberschuss von etwas Säure wird die Neigung der Eckflächen gegen einander stumpfer bis zu 1°, und bei einem grösseren Ueberschuss werden die Flächen so krumm, dass sie nicht mehr messbar sind.

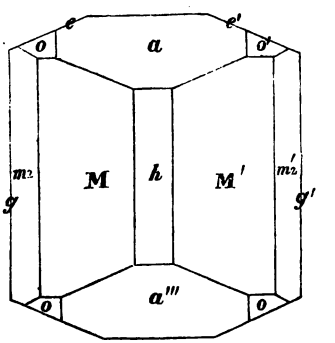
Die Form der Krystalle ist ein Rectangulär-Oktaëder

Ma mit den Flächen o, e, g, h und $m2$; durch Messung wurde die Neigung von $a : a'$ und $M : M'$ bestimmt.



$M : M' = 110^0\ 6'$
$M : h = 145^0\ 3'$
$M : g = 124^0\ 57'$
$g : h = 90^0$
$m2 : m'2 = 71^0\ 10'$
$m2 : h = 125^0\ 35'$
$a : a' = 116^0\ 32'$
$a : h = 121^0\ 44'$
$a : M = 115^0\ 32'$
$e : e' = 135^0\ 15'$
$e : g = 113^0\ 22\frac{1}{2}'$
$o' : o''' = 105^0\ 56'$
$o : M = 127^0\ 2'$
$o : o' = 139^0\ 38'$
$o : a = 159^0\ 49'$
$o' : o'' = 120^0\ 50'$
$o : e = 150^0\ 25'$





Die Flächen o und e kommen so selten vor, dass es bisher nicht möglich war zu entscheiden, ob sie an einem und demselben Krystall alle zusammen vorkommen oder nur zur Hälfte.

Längere Zeit einer Temperatur von 100° in einem Wasserbade ausgesetzt, schmilzt der Zucker zu einer vollkommen durchsichtigen Flüssigkeit, die nach dem Erkalten glasig und erst nach längerer Zeit krystallinisch wird; er giebt dabei nur wenig Wasser ab, welches unstreitig nur mechanisch eingeschlossen war. Im Zinkbade bis 130° erhitzt giebt er viel Wasser ab unter Aufblähen, zuletzt wird er wieder fest und giebt stark erhitzt kein Wasser mehr ab; bei 210°

schmilzt die feste blasige Masse, etwas stärker erhitzt bräunt sie sich und man bemerkt einen deutlichen Karamelgeruch. Bis zu dieser Temperatur erhitzter Zucker löst sich mit brauner Farbe in Wasser auf und die Lösung desselben gab an der Luft verdampft Krystalle von unverändertem Zucker, denen etwas nicht krystallisirender Zucker beigemengt war. Einer höheren Temperatur ausgesetzt wird er vollständig zersetzt, eine schwammige Kohle bleibt zurück, die an der Luft ohne Rückstand verbrennt.

0,676 Grm. verloren bis 100° erhitzt 0,008, bis 130° 0,0525, bis 170° noch 0,0045 Grm. und bis 210° kein Wasser mehr, also im Ganzen 9,62 p. C.

Zur Analyse wurden farblose durchsichtige Krystalle mit glänzender Oberfläche ausgesucht und mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom, ohne dass sie vorher getrocknet oder entwässert waren, verbrannt.

Nach dem Mittel von zwei Analysen bestehen die Krystalle aus:

38,37 Kohlenstoff
6,87 Wasserstoff
54,76 Sauerstoff.

Wasserstoff und Sauerstoff sind also in demselben Verhältniss darin, wie im Wasser, enthalten. Am nächsten stimmt diese Zusammensetzung mit dem Verhältniss von 12C : 26H : 13O überein, und danach würden die Krystalle in 100 Theilen bestehen aus:

38,09 Kohlenstoff
6,88 Wasserstoff
55,02 Sauerstoff.

An Krystallisationswasser würden sie 2 Atome = 9,52 p. C. enthalten und der Zucker folglich bestehen aus:

$$12C\,22H\,11O + 2\dot{H}.$$

0,7485 Grm. des Zuckers wurden in wenig Wasser gelöst, die Lösung wurde in eine Glasflasche gegossen, worin 7,463 Grm. Wasser hineingeht und mit so viel Wasser versetzt, dass das Gefäss gefüllt war; die Flüssigkeit wog 7,7310 Grm., hatte also ein spec. Gew. von 1,036,

in dieser Lösung waren also 9,68 p. C. und in 100 C. derselben 10,03 Grm. Zucker enthalten.

In ein Rohr von 200 M. M. Länge gefüllt, drehte die Lösung die Polarisationsebene um $34^3/_4{}^0$ rechts, dieselbe Menge Rohrzucker bewirkt eine Drehung von $13^1/_2{}^0$ und dieselbe Menge Dextrin um $29^1/_2{}^0$, dieser Zucker bewirkt daher eine stärkere Drehung als irgend eine andere Verbindung dieser Gruppe.

Wurde diese Auflösung mit Wasser verdünnt, mit ungefähr 10 p. C. Schwefelsäure versetzt und etwas über das frühere specifische Gewicht im Wasserbade eingedampft, so hatte sich das Drehungsvermögen derselben nicht verändert; mit Kali und Kupferoxyd versetzt und erhitzt, gab eine Probe keine Reduction von Kupferoxyd; eine halbe Stunde stark gekocht, nahm die Drehung um 13^0 ab, eine Probe mit Kali und schwefelsaurem Kupferoxyd versetzt und gekocht, bewirkte eine theilweise Reduction des Oxyds zu Oxydul; mehrere Stunden gekocht und so concentrirt, dass eine schwache Bräunung eintrat, drehte sie die Polarisationsebene um 10^0; bei diesen Versuchen wurden die herausgenommenen Proben in Rechnung gebracht und es wurde stets dasselbe Mass von Flüssigkeit angewandt. Diese Drehung stimmt nahe mit der einer Stärkezuckerlösung von einem entsprechenden Gehalt überein.

Nachdem die Schwefelsäure mit kohlensaurer Baryterde weggenommen und die filtrirte eingedampfte Flüssigkeit längere Zeit hingestellt worden war, erstarrte sie fast vollständig zu warzenförmigen Krystallen, deren Lösung mit Oberhefe eben so schnell in Gährung überging als Stärkezucker. Durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ändert sich also der Zucker des Mutterkorns in Stärkezucker um.

Da dieser Zucker in einem Pilz (μῦκος)*) vorkommt und er zu der Gruppe der Cellulose, Glycose und Dulcose gehört, so schien der Name Mycose am passendsten.

*) *Sur l'ergot des Glumacées par Talaske. Ann. d. Scienc. natur. Ser. 3. Tom. 20 BA.*

XIV.

Ein empfindliches Reagens auf Traubenzucker.

Von

J. Löwenthal.

Mein Reagens ist ein Gemisch von weinsaurem und kohlensaurem Natron mit Eisenchlorid.

Wird diese Flüssigkeit in einem Proberöhrchen zum Kochen erhitzt, so bleibt ihre Farbe hellgelb, wie sie vorher war, nur einigemal ist es bei meinen zahlreichen Versuchen vorgekommen, dass sie sich beim Erhitzen etwas dunkler färbte; sie wurde aber wieder vollständig hell beim Erkalten. Wird dieser Flüssigkeit aber nur eine äusserst geringe Spur einer traubenzuckerhaltigen Flüssigkeit zugesetzt, so färbt sie sich dunkler, sowie sie einige Sekunden gekocht hat; ist die Spur nicht allzu gering, so trübt sie sich beim Erkalten und setzt bald einen voluminösen Niederschlag ab. Dieser Niederschlag enthält Eisenoxydul, weiter habe ich ihn aber nicht auf seine Zusammensetzung untersucht, auch nicht geprüft, ob diese Methode zur quantitativen Bestimmung des Traubenzuckers dienen kann, was aber sehr wahrscheinlich ist.

Dieses Reagens giebt an Empfindlichkeit dem schönen, und auch sehr empfindlichen, von Böttger angegebenen, basischen salpetersauren Wismuthoxyd nichts nach und ist, wie ich glaube, dasjenige, welches die unzweideutigste Anzeige giebt. Die Flüssigkeit stelle ich dar, indem ich 60 Grm. Weinsteinsäure und 120 Grm. krystallisirtes kohlensaures Natron in 250 C. C. Wasser auflöse, in andern 250 C. C. Wasser löse ich von derselben Soda noch einmal 120 Grm. auf und giesse beide Flüssigkeiten nach dem Erkalten zusammen. Endlich setze ich 5—6 Grammen krystallisirtes Eisenchlorid hinzu, lasse das Ganze einige Minuten sieden und filtrire die hellgelbe Flüssigkeit. Ich habe diese Flüs-

sigkeit bei gewöhnlichem Tageslicht und bei gewöhnlicher Temperatur schon einige Monate stehen, ohne die geringste Veränderung wahrgenommen zu haben.

XV.

Zersetzungsprodukte des fettsauren Kalks.

Die Destillationsprodukte des fettsauren Kalks, welche auch Calvi untersucht hat (s. dies. Journ. LXIV, 35), fand Dr. T. Petersen (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIII, 184) von bedeutend geringerem Sauerstoffgehalt in dem flüchtigern Antheil, indem nämlich die Destillate von 90—100° und von 160° Siedepunkt folgende Zusammensetzung hatten:

	90—100°	160°
C	82,45	82,58
H	14,15	13,40
O	3,40	4,02

Die ölartige Flüssigkeit besass den aromatischen Geruch der Aldehyde und deren Reaction und enthält ohne Zweifel Propylaldehyd und Oenanthylaldehyd, denn sie gab nach der Oxydation mit schwacher Salpetersäure und Neutralisirung mit Alkali bei Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd theils unlösliches önanthylsaures Silberoxyd, theils glänzende Blättchen eines löslichen Silbersalzes mit dem Silbergehalt des propionsauren Silberoxyds und beim Kochen trat Reduction von Silber ein. Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure bildete sich eine schwere Flüssigkeit, vom Geruch nach bittern Mandeln und Pfeffermünze, welche mit Chlorkalk die bekannte Reaction des Benzins (Anilins) gab.

Ausser der ölartigen Flüssigkeit, die nach der Rectification über Kalk bei 80° zu sieden begann und zum grössten Theil zwischen 180—280° überging, erhielt der Verf. noch einen festen Körper, den er *Sebacin* nennt. Dieser setzt sich gegen Ende der Destillation an die

Wände des Retortenhalses und der Vorlage an und scheidet sich allmählich in reichlicher Menge aus den flüssigen Destillationsprodukten aus, in denen er eben so leicht löslich ist, wie in Aether und Alkohol. Von Wasser wird er nicht gelöst, von concentrirter Schwefel- und Salpetersäure und von Aetzkali wenig angegriffen. In Schwefelsäure löst er sich mit rother Farbe und scheidet sich bei Zusatz von Wasser wieder daraus ab. Das Sebacin ist geruch- und geschmacklos, leichter als Wasser, schmilzt bei 55° und bedarf zu seiner Verflüchtigung mehr als 300°. Seine einfachste Formel ist $C_{20}H_{18}$ und die procentige Zusammensetzung der aus Alkohol umkrystallisirten Substanz

C	86,70
H	13,28

Die zu den Versuchen verwandte Fettsäure wurde durch Verseifung von Ricinusöl mit starker Natronlauge, Zersetzung des fettsauren Natrons mit Salzsäure und Reinigung der Fettsäure durch Thierkohle und Umkrystallisiren gewonnen. Das Kalksalz wurde sowohl durch Absättigung der Säure mit Kalkmilch, als auch durch Fällung des fettsauren Natrons mit Chlorcalcium bereitet und mit überschüssigem Kalk der Destillation unterworfen.

XVI.

Produkte der Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Chlorwasserstoff und Chloräthyl.

Die schon früher von A. W. Williamson (s. dies. Journ. LXII, 377) dargestellte Verbindung S_2O_6HCl hat Rob. Williamson ebenfalls zum Gegenstand seiner Untersuchung gemacht (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. Jul.* 1857, *X*, 97).

Der Verf. fand, dass dieselbe nicht blos vermittelst Phosphorchlorid und $\dot{H}\ddot{S}$, sondern auch durch Einwirkung

von Chlorschwefel und Chlor auf Schwefelsäure, von Chlor auf feuchtes schwefligsaures Gas in Rothgluth und bei Anwesenheit von Platinschwarz und endlich von Chlorwasserstoff auf $\dddot{S}$ entstehe. Er behauptet auch gleich seinem Vorgänger, dass die von H. Rose entdeckten Verbindungen der wasserfreien Schwefelsäure mit den Chloriden der Alkalimetalle nichts anderes als die Salze der obigen Säure seien und dass auch höchst wahrscheinlich Rose's Verbindung S_2O_5Cl identisch sei mit dieser Verbindung.

Die Analyse derselben hat der Verf. mit einem Material augestellt, welches durch Sättigung wasserfreier Schwefelsäure mit über $\ddot{P}$ getrocknetem Chlorwasserstoff erhalten war. Die Substanz stimmte in allen Eigenschaften mit dem früher beschriebenen Produkt (s. dies. Journ. LXII, 377) überein, und er bemerkt nur nachträglich, als von W. Williamson ihm mitgetheilt, dass auf den Kochpunkt = 145° kein Werth zu legen sei, da die Säure bei wiederholter Destillation sich stets zerlege in Chlorschwefelsäure und Schwefelsäurehydrat. Die Analyse der Chlorwasserstoff-Schwefelsäure lieferte bei Zersetzung mit Wasser Zahlen, welche mit der Formel SO_3HCl übereinstimmen, in 100 Theilen:

			Berechnet.
$\dddot{S}$	69,87	68,93	68,6
HCl	30,13	31,08	31,4

Der Aether dieser Säure, $S_2O_6C_4H_5Cl$, bildet sich direct durch Vereinigung von Chloräthyl mit wasserfreier Schwefelsäure und ist eine farblose, ölartige, stechend riechende Flüssigkeit, die zwar mit Wasser sich zerlegt, aber wochenlang unter Wasser liegen kann, ehe dies vollständig geschieht. Das Zersetzungsprodukt liefert mit Baryt ein lösliches Salz, wahrscheinlich schwefelweinsaure Barytерde. Die obige Formel hat der Verf. dadurch ermittelt, dass er die Gewichtszunahme der in Kugeln eingeschmolzenen $\dddot{S}$ an Chloräthyl erforschte.

Dieselbe Substanz scheint sich zu bilden, wenn absoluter Alkohol zur Chlorschwefelsäure gesetzt wird.

XVII.

Sulphanissäure.

Nach dem Vorgang von Buckton und Hofmann (s. dies. Journ. LXVIII, 43 u. LXX, 470) hat L. Zervas (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIII, 338) die gepaarten Schwefelsäuren der Anissäure dargestellt. Die zu diesem Zweck erforderliche Anissäure gewann der Verf. reichlicher als bisher durch Behandlung von 1 Th. Anisöl mit 6 Th. zweifach chromsaurem Kali und 7 Th. Schwefelsäurehydrat.

Wenn Anissäure mit rauchender Schwefelsäure einige Stunden im Wasserbad digerirt wird, so erhält man bei nachherigem Verdünnen mit Wasser eine klare Lösung, die, mit kohlensaurem Bleioxyd neutralisirt, schöne Krystalle von

sulphanissaurem Bleioxyd giebt. Diese sind wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich und fast gar nicht in Alkohol; aber die Löslichkeit vermindert sich durch wiederholtes Krystallisiren. Das bei 100° getrocknete Salz besteht aus $C_{16}H_8Pb_2S_2O_{14}$, krystallisirt enthält es noch 2 Atome Wasser. Aus diesem Salze erhält man durch Zersetzung mittelst Schwefelwasserstoff die

Sulphanissäure, welche, eingedampft, in Alkohol lösliche, in Aether unlösliche Krystallnadeln bildet. Dieselben lassen sich, nachdem sie im Wasserbad getrocknet sind, bis auf 170° erhitzen, ohne zu schmelzen oder zu zerfallen. Ueber Schwefelsäure getrocknet bestehen die Krystalle aus $C_{16}H_8S_2O_{12} + 2\dot{H}$.

Das *Barytsalz*, durch Sättigung der Säure dargestellt, bildet schöne, leicht lösliche Krystalle $C_{16}H_6Ba_2S_2O_{12} + 2\dot{H}$.

Die Salze der Alkalien krystallisiren leicht, namentlich das Ammoniaksalz; das Silbersalz ist in Wasser schwer löslich.

Disulphanisolsäure. Wenn Anissäure und rauchende Schwefelsäure bei 140° auf einander wirken, so entweicht Kohlensäure und es entsteht, wie bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Essigschwefelsäure, die entsprechende Disul-

phosäure. Die Disulphanisolsäure wird am zweckmässigsten zuerst an Bleioxyd gebunden, das mit Alkohol ausgefällte Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt und aus der freien Säure das *Barytsalz* gewonnen. Dieses bildet umkrystallisirt farblose Körner von der Zusammensetzung $C_{14}H_8Ba_2S_4O_{16}$ $= C_{14}H_6Ba_2S_4O_{14} + 2H$. Aus dem Bleisalz isolirt, zersetzte sich die freie Säure im Kochen.

Durch Behandlung des Anisols mit rauchender Schwefelsäure bildete sich ebenfalls Disulphanisolsäure, wie die Eigenschaften und Analyse des daraus gewonnenen Barytsalzes nachwiesen.

Vorläufige Versuche von B. Duppa haben gezeigt, dass auch die Salicylsäure sich leicht in eine gepaarte Schwefelsäureverbindung, die Sulphosalicylsäure $C_{14}H_6S_2O_{12}$, überführen lässt und dass bei 180° und Anwesenheit von überschüssiger Schwefelsäure die Salicylsäure Kohlenstoff in Gestalt von Kohlensäure verliert und dabei höchst wahrscheinlich Disulphophenylsäure entsteht.

XVIII.

Ueber Nitrophenol.

Bei Versuchen, welche die Bildung der Alkohole aus gewissen Stoffen unter Einwirkung der salpetrigen Säure zum Zweck hatten, beobachtete A. W. Hofmann (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIII, 347) in der That dieses, fand aber stets, dass sich reichlicher und lieber eine Nitroverbindung bildet. Bei solcher Gelegenheit constatirte er die Verwandlung des Anilins in Phenylalkohol und die Bildung des *Nitrophenols*.

Die Darstellung des letzteren ist stets mühselig und giebt wenig Ausbeute, mag man Anilin mit salpetriger Säure behandeln und dann mit Wasser destilliren, oder Phenylalkohol mit Salpetersäure.

Der Verf. hält für das vortheilhafteste, kleine Mengen Phenylalkohol stark abgekühlt mit ebenfalls erkälteter concentrirtester Salpetersäure zu mischen und das Gemenge augenblicklich mit Wasser zu versetzen. Beim Destilliren mit Wasser gehen gelbe Oeltröpfchen über, die gewöhnlich schon im Retortenhals krystallisiren.

Das *Nitrophenol* bildet schöne lichtgelbe Krystalle von aromatischem Geruch, 42° Schmelzpunkt und 216° Siedepunkt. Die Analyse ergab die Formel $C_{12}\left.\begin{matrix}H_5\\NO_4\end{matrix}\right\}O_2$, in 100 Th.

			Berechnet.
C	50,75	51,45	51,79
H	3,96	3,71	3,59

Es ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, und zwar mit entschieden saurer Reaction. Mit den Alkalien liefert es sogleich scharlachrothe, krystallinische Salze, die äusserst leicht in reinem Wasser löslich sind. Das Nitrophenol kann daher nach Laurent Nitrophenassäure heissen.

Die Natronverbindung lässt sich am leichtesten rein darstellen, weil sie aus absolutem Alkohol umkrystallisirbar ist. Sie besteht aus $C_{12}\left.\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right\}Na\,O_2$ und wird durch Bleizucker, Silbersalz und Quecksilberchlorid orangeroth gefällt. Das Silbersalz ist gelatinös und im Wasser ziemlich löslich.

Wird die Kalilösung des Nitrophenols mit Schwefelwasserstoff behandelt, so entsteht eine in weissen Nadeln krystallisirende Substanz, die schwach saure und schwach basische Eigenschaften hat und vom Verf. *Amidophenol* genannt wird. Ihre Entstehung lässt die Zusammensetzung $C_{12}\left.\begin{matrix}H_5\\NH_2\end{matrix}\right\}O_2$ vermuthen. Das Amidophenol löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, zersetzt sich aber leicht an der Luft, indem es sich schwärzt.

XIX.

Ueber das Tribromhydrin und die damit isomeren Verbindungen.

Von

Berthelot.

(Compt. rend. 1857. t. XLV. (N. 9.) p. 304.)

Wenn man von den Reactionen sowie von den chemischen Funktionen der Körper absieht und nur die Gewichtsverhältnisse ihrer Elemente berücksichtigt, so wird man darauf geführt, die Formeln der Glycerinverbindungen abzuleiten von der Atomengruppe, C_6H_5, welche dieselbe Zusammensetzung hat, wie das von Luca und mir (Dies. Journ. 68, 493) entdeckte Allyl.

Das Glycerin stellt sich dann dar als ein Trihydrat des Allyltritoxyds, $C_6H_5O_3,3HO$; der Glycerinsäureäther als ein Allyltritoxyd, $C_6H_5O_3$; das Trichlorhydrin als Allyltrichlorür, $C_6H_5Cl_3$; das Tribromhydrin als Allyltribromür $C_6H_5Br_3$. Da nun das Isotribromhydrin gleichfalls mit Recht Allyltribromür genannt worden ist, und demnach diese Verbindung sich vom Tribromhydrin, weder durch ihren Namen, noch durch ihre Formel, noch auch durch die theoretische Zusammensetzung unterscheidet, welche der Name und die Formel ausdrücken sollen, so würden die Beziehungen der Isomerie zwischen diesen zwei Körpern unerklärt bleiben.

Dasselbe gilt von dem ebenfalls damit isomeren Körper, dem bromirten Propylenbromür, $C_6H_5Br_3$. Dieser Körper entsteht bekanntlich durch Verbindung von Brom mit Allylbromwasserstoffäther:

$$C_6H_5Br_3 = C_6H_5Br + Br_2.$$

Die Zahlenverhältnisse, welche zwischen dem Kohlenstoff und dem Wasserstoff des Allylbromwasserstoffäthers C_6H_5Br, existiren, haben dahin geführt, diesen Körper als *eine* Verbindung des Allyls mit Brom zu gleichen Aequi

valenten zu betrachten: C_6H_5+Br. Verbindet man aber dieses Bromür, C_6H_5Br, mit zwei neuen Aequivalenten Brom, Br_2, so erhält man nothwendig ein Allylbromür, $C_6H_5Br_3$, auf dieselbe Weise, als das Tribromür des Kupfers aus der Vereinigung von Brom mit Kupferprotobromür entsteht.

Demnach müssten nach den Regeln dieser sogenannten rationellen Schreibweise die drei isomeren Körper: Tribromhydrin, Isotribromhydrin und bromirtes Propylenbromür, nothwendig mit demselben Namen bezeichnet werden.

Ich will einige Widersprüche angeben zwischen den Eigenschaften des hypothetischen Allyls und den wirklichen Eigenschaften dieses Kohlenwasserstoffes.

Das Allyl, C_6H_5, verbindet sich bei Einwirkung des Broms leicht mit demselben. Die entstehende Verbindung ist aber weder der Allylbromwasserstoffäther, C_6H_5Br, (hypothetisches Allylprotobromür), noch das Tribromhydrin oder ein von den zwei mit dem Tribromhydrin isomeren Körpern, $C_6H_5Br_2$; sie ist diejenige, welche allein mit Recht den Namen Allylbromür erhalten kann, da sie die einzige ist, für welche die Resultate der Analyse durch die der Synthese bestätigt worden ist.

XX.

Ueber die Zersetzung einiger Salze, besonders der Bleisalze durch den elektrischen Strom.

Von

C. Despretz.

(Compt. rend. 1857. t. XLV. (No. 14.) p. 449.)

Bei einem Versuche das Verhältniss kennen zu lernen, in welchem sich Kupfer und Blei am negativen Pole abscheiden, wenn eine *gemischte* Auflösung der essigsauren

Verbindungen beider Metalle durch den elektrischen Strom zersetzt wird, beobachtete ich folgende nicht uninteressante Thatsache. Statt, wie ich hoffte, die beiden Metalle vereinigt am negativen Pole zu sehen, trennten sie sich, das Blei schied sich als Oxyd am positiven Pole und das Kupfer in metallischem Zustande am negativen ab.

Der Versuch, bei welchem ich dies beobachtete, war folgender. Es wurde eine Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd und essigsaurem Bleioxyd zu gleichen Aequivalenten in 7—8 Theilen Wasser durch zwei Bunsen'sche Elemente zersetzt. Sobald die Kette geschlossen ist nimmt die negative Platin-Platte (Kohle) eine röthlich-braune Farbe an.

Wenn der Versuch 8—10 Stunden dauert, so wird die Abscheidung immer dicker. Die positive Platte bedeckt sich mit einer schwarzen Schicht, als ob sie mit einem schwarzen Firniss überzogen wäre.

Dauert der Versuch noch länger, so löst sich die Abscheidung an gewissen Punkten in Blättern los, die entweder in der Flüssigkeit niederfallen oder durch adhärirendes Gas an die Oberfläche derselben gehoben werden.

Die Abscheidung am negativen Pole ist rothes Kupfer, gemengt mit Spuren von Blei. Es löst sich schnell bei gewöhnlicher Temperatur in reiner Salpetersäure von 36° oder einer mit Wasser verdünnten Säure.

Die schwarze Abscheidung am positiven Pole löst sich dagegen nicht oder nur schwierig und in kleinen Mengen in Salpetersäure von 36° oder einer mit 1—2 Volumen Wasser verdünnten Säure, und selbst nicht beim Sieden und bei mehrtägigem Contact. Fügt man aber Salzsäure zu, so ist die Einwirkung lebhaft und die schwarze Substanz wird in weisses Chlorblei umgewandelt. Dieses Chlorür wird durch Behandlung mit überschüssiger Salpetersäure zu salpetersaurem Bleioxyd.

Beim Erhitzen der schwarzen Substanz in einer Glasröhre über einer Weingeistlampe nimmt dieselbe die rothe Farbe des chromsauren Kalis an, ohne ihre blättrige Form zu verlieren. Sie giebt nun beim Pulverisiren ein ziegel*rothes Pulver.* Behandelt man dasselbe mit Salpetersäure,

so löst sich ein Theil, während ein schwarzer Rückstand bleibt. Einige andere Versuche zeigten, dass diese schwarze Substanz Bleisuperoxyd ist.

Ich machte nun einige Versuche um zu sehen, ob die Bildung der schwarzen Substanz von der Gegenwart des Kupfers abhängt, oder ob dieselbe auch aus essigsaurem Bleioxyd allein entsteht.

Diese Versuche zeigten, dass sowohl das salpetersaure als das reine oder käufliche essigsaure Bleioxyd am positiven Pole dieselbe schwarze Substanz und am negativen metallisches Blei giebt. Ebenso erhält man aus einem Gemenge von essigsaurem Blei und essigsaurem Cadmium am positiven Pole dieselbe schwarze Substanz und am negativen Blei gemengt mit Cadmium.

Dies führte natürlich darauf zu versuchen ob andere Salze ähnliche Resultate gäben. Essigsaures Manganoxydul gab am negativen Pole nichts, lieferte aber am positiven eine schwarze oxydirte Verbindung.

Die Abwesenheit einer Ausscheidung am negativen Pole rührt wahrscheinlich daher, dass das Metall sich auflöst in der freien Säure, in dem Maasse als es sich abscheidet. Die schwarze Abscheidung am negativen Pole ist weder Mangan, noch Oxydul, noch Mangansäure, sie ist unveränderlich in lufthaltigem Wasser und unlöslich in Salpetersäure. Bei gewöhnlicher Temperatur löst sie sich in verdünnter Schwefelsäure mit rother Farbe.

Das weinsaure Antimonoxyd-Kali giebt am negativen Pole krystallinisches, metallisches Antimon, an der positiven Platte eine gelblich-rothe Schicht. Das Gelb waltet nach einigen Tagen vor. Nach achttägigem Aufbewahren unter destillirtem Wasser wurde das Produkt rein gelb; es ist wahrscheinlich wasserfreie Antimonsäure.

Ich werde untersuchen ob sich andere Metalle als das Blei, Antimon und Mangan in ihren Lösungen unter dem Einfluss des elektrischen Stromes ebenso verhalten, was wahrscheinlich der Fall ist, und ob uns die Säule ein Mittel an die Hand giebt, oxydirte Verbindungen, Metallsäuren darzustellen, welche man noch nicht kennt oder die

man nur schwierig erzeugen kann. Der Versuch kann dies allein darthun.

Wie aber bilden sich diese Verbindungen am positiven Pole, welche nicht in der Auflösung vorhanden sind? Es ist nicht gut anzunehmen, dass ein Theil des Metalls sich am positiven Pole abscheidet und sich oxydirt, indem er den an demselben Pole entwickelten Sauerstoff aufnimmt. Wahrscheinlich ist es, dass diese Theilung am negativen Pole vorgeht, dass ein Theil des Oxyds seinen Sauerstoff an einen andern Theil desselben abgiebt, welcher dadurch die Eigenschaft einer Säure annimmt und an den positiven Pol geht. Sind dies genau die Ursachen, so müsste sich bei Zersetzung der Bleisalze die Hälfte des Bleis am positiven Pol im Zustande des Ueberoxyds oder der Bleisäure, die andere Hälfte am negativen Pol im metallischen Zustande abscheiden. Durch diese Ansicht würde das Gesetz der chemischen Zersetzungen nicht alterirt sein.

Man wird vielleicht fragen ob die erwähnte Erscheinung nicht abhängig ist von der Intensität des Stromes; ich habe über diesen Punkt folgende Erfahrungen gemacht. Eine Auflösung von salpetersaurem oder essigsaurem Bleioxyd der Wirkung von 1, 2, 3, 20 oder 100 Bunsen'schen Elementen unterworfen, giebt fast augenblicklich die schwarze Substanz am positiven Pol und Blei in krystallinischen und glänzenden Blättern am negativen Pol. Mit dem einzigen Unterschied, dass das durch 20 oder 100 Elemente erzeugte schwarze Produkt auf seiner Oberfläche nicht so gleichförmig ist, wie das durch 2 Elemente entstandene, es ist matt, nicht compact etc. Mit einem einzigen Elemente zeigt der Versuch den besondern Character, dass sich weder am negativen, noch am positiven Pol Gas entwickelt. Es ist wahrscheinlich nach der angenommenen Ansicht, dass ein Theil des Metalloxyds seinen Sauerstoff an den nicht zersetzten Theil abgiebt welcher sich ohne Einfluss der Zersetzung des Wassers höher oxydirt.

Auch das salpetersaure Wismuthoxyd färbte die positive Platte roth-braun; da ich aber nur einige Grammen des

Salzes angewendet, war die Abscheidung zu gering, um untersucht werden zu können; wesshalb ich den Versuch wiederholen werde.

So unvollständig diese Notiz auch noch sein möge, so glaubte ich doch die Thatsachen der Theilung des Bleies, des Antimons und des Mangans in einen oxydirten und in einen metallischen Theil, sowie die fast vollständige Trennung des Kupfers und des Bleies durch den galvanischen Strom schon jetzt veröffentlichen zu müssen.

XXI.

Analyse der neu erbohrten Schwefelquelle zu Bad Homburg.

Von

Professor Dr. **R. Fresenius**,
Herzoglich Nass. Geh. Hofrathe.

Die neu erbohrte Schwefelquelle zu Bad Homburg liegt etwa **100** Schritte links von der Allee, welche den Kaiserbrunnen mit dem Elisabethenbrunnen verbindet. Sie ist gut gefasst, kommt in einer inmitten des Wiesenplanes angebrachten Vertiefung zu Tage und strömt dort aus einem kleinen Becken von Argentan aus, welches sich in einem runden Sandsteinbassin befindet.

Dem Bohrregister entnehme ich folgende Angaben über Tiefe der Bohrung und Art der Gebirgsschichten:

„Nachdem der Bohrschacht bis zu einer Tiefe von **23** Fuss durch röthlichen, eisenhaltigen Thon (5'), Braunkohlenthon (2' 6"), Kies (10' 6"), gelben Letten (1' 6"), blauen Schiefer (3' 6") niedergeführt war, begann (am **24. November 1856**) die eigentliche Bohrung. Der blaue Schiefer hielt an bis zu 42', und von da bis 58' 6" folgte gelber Letten mit vielen Quarzstücken, dann weissgrünlicher Schiefer *mit* vielen Quarz bis **100' 6"**. Jetzt

trat weisslicher Thonschiefer, bei 109' bläulicher Thonschiefer mit Quarz auf, der mit Variationen ins weissbläuliche und grünliche anhielt bis 286'. Nun wurde der Schiefer blau und sehr quarzreich, bei 302' blauröthlich, bei 306' röthlich, bei 324' wieder grünlich, immer blieb er reich an Quarz. Die ganze Tiefe des Bohrloches beträgt 336' 2".

Bei 51' gewahrte man Gasperlen auf dem Wasserspiegel des Bohrloches, das Wasser zeigte schon Salzgehalt, bei 114' stieg derselbe, bei 181' vermehrte er sich wiederum und bei 239' erreichte er seinen Höhepunkt." So weit der Auszug aus dem Bohrregister.

Ich besuchte die Quelle am 8. September 1857. Sie lieferte in der Minute 6265 C.C. Wasser, also in der Stunde 376 Liter und in 24 Stunden 9024 Liter Wasser.

Das Wasser erscheint, frisch der Quelle entnommen, vollkommen klar. Es ist in dem Becken, aus welchem es ausströmt, durch aufsteigende Gasblasen in steter Bewegung. Die Quantität des frei ausströmenden Gases betrug in der Minute 222 C. C.

Der Geschmack des Wassers ist angenehm, er lässt sogleich einen Gehalt desselben an Kochsalz, Eisenoxydul, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure erkennen. Schon so, mehr noch beim Schütteln in halbgefüllter Flasche, wobei sich viel Gas entbindet, riecht das Wasser entschieden nach Schwefelwasserstoff.

Die Temperatur desselben betrug (bei 23,8° C., gleich 19° R. Temperatur der äusseren Luft) 11,28° C. = 9,02° R.

Die Bestimmung des Schwefelwasserstoffes wurde an der Quelle vorgenommen mit Hülfe einer Jodlösung, welche im Cubikcentimeter 0,001 Grm. Jod enthielt. Nachdem die Beziehung zwischen dem Wasser und der Jodlösung durch einen Vorversuch festgestellt war, brachte man 12 C. C. Jodlösung in eine grössere Flasche, liess mit Hülfe eines Stechhebers, der wiederholt gefüllt wurde, 1100 C. C. Wasser in die Jodlösung fliessen, brachte etwas dünnen Stärkekleister, dann noch so viel Jodlösung hinzu, bis die Jodamylumreaktion eben eintrat. Im Mittel von 4 sehr genau stimmenden Versuchen wurden gebraucht

13,1 C. C. Jodlösung. Da nun 1,1 C. C. derselben Jodlösung nöthig war, um 1100 C. C. reinem, mit Stärkekleister versetztem Wasser von derselben Temperatur die gleiche Bläuung zu ertheilen, so sind für 1100 C. C. Homburger Wasser 12 C. C. Jodlösung oder 0,012 Grm. Jod in Rechnung zu bringen, welche entsprechen 0,001606 Grm. Schwefelwasserstoff. 1000 Grm. Wasser enthalten somit 0,001460 Grm.

Die Bestimmung der Kohlensäure mittelst Chlorbaryum und Ammon wurde an der Quelle begonnen, zum Behufe der eigentlichen Analyse aber eine grosse Menge Wasser in mit Glasstopfen versehene Flaschen gefüllt und in mein Laboratorium nach Wiesbaden transportirt. Da ein vorläufiger in Homburg ausgeführter Versuch gelehrt hatte, dass das aus der Quelle frei strömende Gas nicht vollständig durch Kalilauge absorbirt werde, so füllte ich mehre Kolben mit dem Quellengase und nahm sie hermetisch verschlossen zu weiterer Untersuchung mit.

Das Verhalten des Wassers zu den wichtigsten Reagentien wurde gleich an der Quelle geprüft.

Ammon brachte einen anfangs ein wenig schwärzlich (durch Schwefeleisen) erscheinenden, starken Niederschlag hervor.

Schüttelte man das Wasser, bis die freie Kohlensäure möglichst entfernt war, in halbgefüllter Flasche und fügte dann *Salzsäure* zu, so zeigte sich eine nur sehr mässige Kohlensäureentwicklung.

Salpetersaures Silberoxyd gab einen sehr starken, *oxalsaures Ammon* einen starken, *Chlorbaryum* einen geringen Niederschlag. *Gerbsäure* lieferte eine stark rothviolette, *Gallussäure* eine tief blauviolette Färbung, bei Zusatz von Ferridcyankalium und etwas Salzsäure trat stark blaue Reaction ein Bei Zusatz von wenig *Kupfervitriollösung* zu viel Wasser nahm letzteres eine schwach bräunliche Farbe (durch ausgeschiedenes Schwefelkupfer) an.

Bleibt das Wasser eine Zeit lang in Flaschen stehen, welche nicht vollkommen gegen die Einwirkung der Luft geschützt sind, so macht sich deren Einfluss zunächst dadurch geltend, dass das Wasser seinen Geruch nach

Schwefelwasserstoff verliert; später geht ein kleiner Theil des Eisenoxyduls in Oxyd über und beginnt sich in Verbindung mit etwas Phosphorsäure und Kieselsäure auszuscheiden. Das Wasser nimmt in dieser Periode eine weissliche Trübung an. Schreitet die oxydirende Einwirkung der Luft weiter fort, so schlägt sich ein starker voluminöser gelblichrother Niederschlag zu Boden, der den ganzen Eisengehalt des Wassers enthält.

Bei der genauen qualitativen Analyse einer grösseren Menge dieses Niederschlages zeigte es sich, dass er neben einer grossen Menge von *Eisenoxydhydrat* etwas *Kieselsäure*, eine geringe, aber bestimmbare Menge *Phosphorsäure* und eine äusserst geringe Spur *Arsensäure* enthielt.

Das von dem genannten Niederschlage abfiltrirte Wasser lieferte beim Eindampfen mit kohlensaurem Natron einen fast rein weissen Niederschlag, der geringe, aber wägbare Mengen *Manganoxydul* und kohlensauren *Baryt*, dagegen bedeutende Mengen von kohlensaurem *Kalk* und kohlensaurer *Magnesia*, ferner etwas *Kieselsäure* enthielt.

In der von dem beim Kochen entstandenen Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit fanden sich von Basen: *Natron* (sehr viel), *Kali* etwas und *Lithion* in Spuren neben einem Antheil *Magnesia*, die bekanntlich beim Kochen mit kohlensaurem Natron nicht vollständig gefällt wird, — von Säuren und sie vertretenden Körpern: *Chlor* (sehr viel), *Jod* und *Brom* deutliche aber unwägbare Spuren, *Schwefelsäure* in mässiger Menge, *Borsäure* und *Salpetersäure* in geringen Spuren.

Versuche zur Auffindung von Fluor, Quellsäure und Quellsatzsäure im unlöslichen Theil des in einer Silberschale dargestellten Abdampfungsrückstandes einer weiteren grossen Wassermenge gaben negatige Resultate, dagegen wurden ungemein geringe Spuren von *Thonerde* entdeckt, ferner geringe Mengen von löslichen *organischen Stoffen* und endlich, bei einer besonderen Prüfung, eine wägbare Menge von *Ammon*. — Eine ganz frische Sendung Wasser wurde zur Aufsuchung flüchtiger organischer Säuren verwandt, solche jedoch nicht gefunden.

Die quantitative Analyse wurde in allen Theilen minde-

stens doppelt ausgeführt. Die Methode und Originalzahlen ergeben sich aus dem Folgenden. Die zu den verschiedenen Bestimmungen verwendeten Wassermengen wurden alle unmittelbar nach meiner Rückkehr nach Wiesbaden abgewogen, als das Wasser noch klar war.

1) *Bestimmung der Kieselsäure.*

1000 Grm. Wasser wurden unter Zusatz von etwas Salzsäure in einer Platinschale im Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand mit Salzsäure und Wasser behandelt hinterliess Kieselsäure 0,0207 Grm.
1000 Grm. lieferten ferner 0,0195 „
Mittel 0,0201 „

2) *Bestimmung des Eisenoxyduls.*

Das in 1 erhaltene Filtrat wurde mit Ammon gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, wieder in Salzsäure gelöst und nochmals mit Ammon gefällt. Das erhaltene Eisenoxyd betrug geglüht 0,0543 Grm.
1000 Grm. lieferten ferner 0,0551 „
„ „ „ „ 0,0552 „

Es wurde nun das Eisen auch noch maassanalytisch in der Art bestimmt, dass 1000 Grm. Wasser mit Salzsäure auf ein kleines Volum eingedampft, das Eisenoxyd mit Zink reducirt und das Oxydul wieder mit übermangansaurem Kali oxydirt wurde:
1000 Grm. Wasser gaben so 0,0566 „
1000 „ „ „ „ 0,0552 „
Mittel 0,0553 „

entsprechend Eisenoxydul 0,04977 p. M.

3) Die von dem Eisenoxydhydrat abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit oxalsaurem Ammon versetzt, der oxalsaure Kalk nach mässigem Auswaschen, (um ihn von mitniedergefallener Magnesia zu befreien) nochmals in Salzsäure gelöst und die Lösung wiederum mit Ammon und etwas oxalsaurem Ammon niedergeschlagen. Der ausgewaschene oxalsaure Kalk wurde durch gelindes Glühen in kohlensauren übergeführt und als solcher gewogen.

1000 Grm. Wasser lieferten 0,6705
" " " " 0,6697

1000 Grm. Wasser wurden auf $^1/_2$ eingekocht, der entstehende Niederschlag abfiltrirt und in angegebener Weise der Kalk im Niederschlag und im Filtrat einzeln bestimmt. Jener lieferte 0,66512, dieses 0,00620 kohlensauren Kalk. Da letztere kleine Menge der Löslichkeit des kohlensauren Kalks in Wasser entspricht, so ergiebt sich, dass aller Kalk als kohlensaurer (und spurenweise als phosphorsaurer) Kalk vorhanden ist. Ich führe aus diesem Grunde die Summe der im Niederschlag und Filtrat gefundenen Kalkmenge mit 0,6713
auf. Das Mittel der 3 Bestimmungen ist 0,6705,
entsprechend 0,375480 Kalk.

4) *Bestimmung der Magnesia.*

Die von dem oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit lieferte mit phosphorsaurem Natron und Ammon gefällt, nach dem Glühen des Niederschlages 0,2696 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia.
1000 Grm. lieferten ferner 0,2683 „
Mittel 0,26895 „
entsprechend 0,096650 Magnesia.

Beim Kochen des Wassers fiel ein kleiner Theil der Magnesia nieder, der grössere blieb gelöst. Eine Bestimmung der Einzelmengen lieferte beim vorliegenden Wasser keinen sichern Anhaltspunkt zur Entscheidung der Frage, wie ein grosser Theil der Magnesia an Kohlensäure gebunden ist, da man sich nicht darauf verlassen konnte, dass alle vorhandene kohlensaure Magnesia beim Kochen vollständig niederfiele. Es wurde daher diese Frage erst bei der Berechnung der Analyse entschieden.

5) *Bestimmung des Chlors.*

200,356 Grm. Wasser, mit salpetersaurem Silberoxyd unter Zusatz von Salpetersäure gefällt, lieferten

Chlorsilber	1,6157	Grm.
200,356 Grm. lieferten ferner	1,6157	„
entsprechend Chlor	0,399465	„

gleich 1,99378 p. M.

6) *Bestimmung der Schwefelsäure.*

2000 Grm. Wasser wurden mit etwas Salzsäure versetzt, durch Abdampfen concentrirt, dann mit Chlorbaryum gefällt. Der Niederschlag von schwefelsaurem

Baryt betrug	0,0963	Grm.
2000 lieferten ferner	0,0913	„
Mittel	0,0938	„

gleich 0,0469 p. M., gleich 0,016091 p. M. Schwefelsäure.

7) *Bestimmung der Kohlensäure.*

Ein Stechheber, welcher 220,8 Grm. Homburger Wasser fasste, wurde wiederholt in Flaschen entleert, welche eine Auflösung von Chlorbaryum in Ammonflüssigkeit enthielten. Nach längerem Stehen der fest verschlossenen Flaschen auf dem Wasserbade wurde der Niederschlag je einer Flasche abfiltrirt, ausgewaschen, mit Salzsäure von bekanntem Gehalt in geringem Ueberschuss zusammengebracht, die Kohlensäure vorsichtig ausgetrieben, dann die noch freie Säure nach Zusatz von Lackmustinktur zurücktitrirt.

Zum Niederschlag der ersten Flasche wurden verwendet 20 C. C. Salzsäure und 18,7 Natronlauge, zu dem einer zweiten Flasche 20 C. C. Salzsäure und 18,6 C. C. Natronlauge.

Hieraus berechnet sich der Gehalt an Kohlensäure für 1000 Grm. Wasser

bei 1. zu	2,6487	Grm.
bei 2. „	2,6543	„
Mittel	2,6516	„

8) *Bestimmung des Kalis und Natrons.*

500 Grm. Wasser wurden in einer Silberschale mit reiner Kalkmilch gekocht, filtrirt, das Filtrat eingeengt und mit kohlensaurem Ammon und Ammon gefällt. Nach

längerem Digeriren filtrirte man ab, verdampfte das Filtrat in der Platinschale, glühte (wobei die geringe Menge schwefelsauren Alkalis durch den vorhandenen Salmiak in Chloralkalimetall überging) und wog schliesslich die vollkommen reinen Chloralkalimetalle. Ihre Menge

betrug	1,6105	Grm.
500 Grm. lieferten ferner	1,6115	„
Mittel	1,6110	„

gleich 3,2220 p. M.

In beiden Salzmengen wurde das Kali mit Platinchlorid einzeln bestimmt

1. lieferte	0,1975
2. „	0,1932
im Mittel	0,19535

gleich 0,3907 p. M. entsprechend 0,11919 Chlorkalium oder 0,075297 Kali.

Zieht man von obiger Summe =	3,22200
ab das Chlorkalium mit	0,11919
so bleibt	3,10281
Chlornatrium, enthaltend Natrium	1,220532

9) *Bestimmung des Ammons.*

2000 Grm. Wasser wurden unter Zusatz reiner Kalkmilch destillirt, bis $^2/_5$ übergegangen waren. Das Destillat wurde neuerdings in gleicher Weise behandelt, die durch Rectification erhaltene Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert, durch Abdampfen concentrirt und endlich der entstandene Salmiak mit Platinchlorid in Ammoniumplatinchlorid übergeführt, welches sowohl bei 100° C. getrocknet und gewogen, als auch durch Glühen in metallisches Platin übergeführt wurde.

Man erhielt 0,0770 Grm. Ammoniumplatinchlorid, gleich 0,0385 p. M. entsprechend Chlorammonium 0,00924

2000 Grm. lieferten Platin 0,0352, gleich 0,0176 p. M., entsprechend Chlorammonium 0,00951

Mittel 0,00937

entsprechend 0,00316 Ammonium.

10) *Bestimmung der Phosphorsäure.*

29065 Grm. Wasser liess man bei mässiger Lufteinwirkung in grossen Glasflaschen stehen, bis alles Eisen und mit diesem alle Phosphorsäure niedergeschlagen war. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, ausgewaschen und mit 4 Theilen kohlensaurem Natron und etwas Salpeter geschmolzen. Die Masse zog man mit siedendem Wasser aus, neutralisirte sie mit Salzsäure, liess das Chlornatrium auskrystallisiren, wusch es aus und bestimmte die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammonmagnesia, welche auf einem gewogenen Filterchen gesammelt, bei 100° C, getrocknet und als $2MgO, NH_4O, PO_5 + Aq.$ gewogen wurde. Man erhielt 0,0666 Grm., denen eine nicht wägbare Menge arsensaurer Ammonmagnesia beigemischt war. Obige Zahl entspricht 0,00229 p. M., gleich 0,00046 p. M. Phosphorsäure.

11) *Bestimmung des Barytes.*

Das in 10 gleich anfangs erhaltene, von dem Eisenoxydhydratniederschlage getrennte Filtrat wurde unter Zusatz von kohlensaurem Natron eingedampft, so dass die Flüssigkeit immer alkalisch war. Der hierbei entstandene Niederschlag wurde unter Zusatz von etwas überschüssiger Salzsäure und von einigen Tropfen Schwefelsäure fast zur Trockne verdampft, dann Wasser zugesetzt und filtrirt. Nachdem man den Rückstand durch Auskochen mit kohlensaurem Natron vom grössten Theile der ihm beigemengten Kieselsäure befreit hatte, schmolz man ihn mit ein wenig kohlensaurem Natron, kochte die Masse mit Wasser aus, löste die kleine Menge Rückstand in etwas verdünnter Salzsäure und fällte mit Gypslösung. Es entstand sogleich ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. Nach 24 Stunden filtrirte man ab, wog und prüfte dann — aber mit negativem Resultate — den Niederschlag auf Strontian. Das Gewicht des schwefelsauren Barytes betrug 0,0062 Grm., gleich 0,000213 p. M., gleich 0,000140 Baryt.

12) *Bestimmung des Manganoxyduls.*

Die in 11 erhaltene, von dem Baryt enthaltenden Rückstand abfiltrirte Flüssigkeit fällte man in einem verschlos-

senen Kolben mit gelblichem Schwefelammonium, filtrirte nach längerem Stehen ab, löste wieder in Salzsäure, fällte nochmals mit Schwefelammonium. Den durch geringen Eisengehalt noch etwas schwärzlichen Niederschlag löste man in Salzsäure, oxydirte mit Salpetersäure, fällte die Spur Eisen mit essigsaurem Natron in Siedhitze, filtrirte und bestimmte schliesslich das Mangan als Oxyduloxyd. Erhalten wurden 0,0360 Grm., entsprechend 0,001239 p. M., gleich 0,001152 p. M. Manganoxydul.

13) *Bestimmung der Gesammtmenge der fixen Bestandtheile.*

500 Grm. Wasser wurden in einer Platinschale verdampft und der Rückstand bei 180° getrocknet. Die Menge des Rückstandes betrug 2,0798 Grm.

500 Grm lieferten 2,0623 „

Mittel 2,07105 „

entsprechend 4,14210 p. M.

Berechnung der Analyse.

a. Schwefelsaures Kali.

Schwefelsäure ist vorhanden nach 6	0,016091
bindet Kali	0,018947
zu schwefelsaurem Kali	0,035038

b. Chlorkalium.

Kali ist vorhanden nach 8	0,075297
Davon ist gebunden an Schwefelsäure nach a	0,018947
Rest	0,056350
entsprechend Kalium	0,046750
bindend Chlor	0,042510
zu Chlorkalium	0,089260

c. Chlornatrium.

Natrium ist vorhanden nach 8	1,220532
bindend Chlor	1,882280
zu Chlornatrium	3,102812

d. Chlorammonium.

Ammonium ist vorhanden nach 9	0,003160
bindend Chlor	0,006210
zu Chlorammonium	0,009370

e. Chlormagnesium.

: ist vorhanden nach 5			1,993780
n ist gebunden			
Kalium	nach b	0,042510	
Natrium	„ c	1,882280	
Ammonium	„ d	0,006210	
		Summa	1,931000
		Rest	0,062780
		bindend Magnesium	0,021220
		zu Chlormagnesium	0,084000

Das an Chlor gebundene Magnesium entspricht 0,03537
nesia.

f. Kohlensaure Magnesia.

nesia ist vorhanden nach 4	0,096650
on entspricht dem Chlormagnesium nach e	0,035370
Rest	0,061280
bindend Kohlensäure	0,067408
zu einfach kohlensaurer Magnesia	0,128688

g. Phosphorsaurer Kalk.

phorsäure ist vorhanden nach 10	0,000460
bindend Kalk	0,000541
zu basisch phosphorsaurem Kalk	0,001001

h. Kohlensaurer Kalk.

ist vorhanden nach 3	0,375480
n ist gebunden an Phosphorsäure nach g	0,000541
Rest	0,374939
bindend Kohlensäure	0,294595
zu einfach kohlensaurem Kalk	0,669534

i. Kohlensaurer Baryt.

; ist vorhanden nach 11	0,000140
bindend Kohlensäure	0,000040
zu einfach kohlensaurem Baryt	0,000180

k. Kohlensaures Eisenoxydul.

oxydul ist zugegen nach 2	0,049770
bindend Kohlensäure	0,030415
zu einfach kohlensaurem Eisenoxydul	0,080185

l. Kohlensaures Manganoxydul.

Manganoxydul ist vorhanden nach 12	0,0
bindend Kohlensäure	0,0
zu einfach kohlensaurem Manganoxydul	0,0

m. Kieselsäure.

Kieselsäure ist zugegen nach 1	0,0

n. Kohlensäure.

Die Gesammtmenge der Kohlensäure beträgt nach 7.				2,6
Davon ist gebunden zu einfach kohlens. Salzen:				
an Magnesia	nach	f	0,067408	
„ Kalk	„	h	0,294595	
„ Baryt	„	i	0,000040	
„ Eisenoxydul	„	k	0,030415	
„ Manganoxydul	„	l	0,000704	
			Summa	0,3
			Rest	2,2
Davon ist mit den einfach kohlensauren Salzen verbunden zu doppelt kohlensauren				0,3
Rest, völlig freie Kohlensäure				1,8

Controle.

Der durch Abdampfen erhaltene und bei 180° C trocknete Rückstand beträgt nach 13	4,1

Vergleicht man damit die Summe der durch Einzelbestimmung gefundenen Salze in dem Zustande, in welchem sie im Rückstande enthalten sein mussten, nämlich:

Schwefelsaures Kali	0,035038	
Chlorkalium	0,089260	
Chlornatrium	3,102812	
Chlormagnesium	0,084000	
Kohlensaure Magnesia	0,128688	
Phosphorsaurer Kalk	0,001001	
Kohlensaurer Kalk	0,669534	
Kohlensaurer Baryt	0,000180	
Eisenoxyd	0,055300	
Manganoxydul	0,001239	
Kieselsäure	0,020100	
so ergiebt sich		4,1

Eine bessere Uebereinstimmung darf nicht erwartet werden, da das Chlormagnesium beim Abdampfen sein Chlor in Form von Chlorwasserstoff verliert und dafür Sauerstoff aufnimmt. Nimmt man an, dass diese Umwandlung vollständig vor sich gehe, so muss das an Magnesium gebundene Chlor = 0,06278 weniger dem ihm äquivalenten Sauerstoff = 0,01435, somit die Zahl 0,048430 von obiger Summe abgezogen werden. In diesem Falle vermindert sie sich auf 4,138722 und stimmt alsdann mit der direkt erhaltenen sehr nahe überein. Eine andere Ursache, welche bei dieser Controle kleine Differenzen herbeiführt, ist der Umstand, dass das Chlorammonium beim Abdampfen sich mit kohlensaurem Kalk in Chlorcalcium und kohlensaures Ammon umsetzt, sowie der, dass die Kieselsäure aus den Carbonaten etwas Kohlensäure austreibt.

Analyse

des aus der Quelle frei ausströmenden Gases.

Wie im Eingange erwähnt, wurde das Gas der Quelle in Kolben aufgefangen und, nach hermetischem Verschluss derselben, zu weiterer Untersuchung mitgenommen.

Ich liess zunächst die Kohlensäure durch Kalihydrat absorbiren, dann den Sauerstoff durch eine Phosphorkugel. Der Rückstand war reines von Sumpfgas freies Stickgas.

Nach der Reduktion auf 0° und normalen Barometerstand enthielten 1000 C. C. der Quellengase:

Sauerstoffgas	8,1	C. C.
Stickgas	198,9	„
Kohlensäure	793,0	„
	1000,0	„

Zusammenstellung.

Die Homburger Schwefelquelle enthält:

a) die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet·

α. in wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Theilen.	Im Pfund = 7680 Gran.
Chlornatrium	3,102812	23,82956
Chlorkalium	0,089260	0,68552
Chlorammonium	0,009370	0,07196
Schwefelsaures Kali	0,035038	0,26910
Chlormagnesium	0,084000	0,64512
Kohlensaure Magnesia	0,128688	0,98834
Kohlensauren Kalk	0,669534	5,14202
Phosphorsauren Kalk	0,001001	0,00768
Kohlensauren Baryt	0,000180	0,00138
Kohlensaures Eisenoxydul	0,080185	0,61582
„ Manganoxydul	0,001856	0,01425
Kieselsäure	0,020100	0,15437
Summe der festen Bestandtheile	4,222024	32,42513
Kohlensäure, mit den Carbonaten zu Bicarbonaten verbundene	0,393162	3,01948
Kohlensäure, völlig freie	1,865176	14,32455
Schwefelwasserstoff	0,001460	0,01121
Summe aller Bestandtheile	6,481822	49,78038

β. in unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Jodnatrium, deutliche Spur.
Bromnatrium „ „
Salpetersaures Natron, geringe Spur.
Borsaures Natron, „ „
Chlorlithium, deutliche Spur.
Thonerde, äusserst geringe Spur.
Arsensauren Kalk, äusserst geringe Spur.
Organische Materien, deutliche Spur.
Stickgas, geringe Menge.
Sauerstoffgas, Spur.

b. die kohlensauren Salze als Bicarbonate berechnet:

α. In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Theilen.	Im Pfund =7680 Gran.
Chlornatrium	3,102812	23,82958
Chlorkalium	0,089260	0,68552
Chlorammonium	0,009370	0,07196
Schwefelsaures Kali	0,035038	0,26910
Chlormagnesium	0,084000	0,64512
Doppelt koklensaure Magnesia	0,196096	1,50602
„ kohlensauren Kalk	0,964129	7,40451
Phosphorsauren Kalk	0,001001	0,00768
Doppelt kohlensauren Baryt	0,000220	0,00169
„ kohlens. Eisenoxydul	0,110600	0,84941
„ „ Manganoxydul	0,002560	0,01966
Kieselsäure	0,020100	0,15437
Summe	4,615186	35,44462
Kohlensäure, völlig freie	1,865176	14,32455
Schwefelwasserstoff	0,001460	0,01121
Summa aller Bestandtheile	6,481822	49,78038

β. In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile: (s. a).

Auf *Volumina* berechnet beträgt bei Quellentemperatur und Normalbarometerstand:

a. die wirklich freie Kohlensäure.

In 1000 C. C. Wasser 990,3 C. C.
Im Pfund, gleich 32 Kubikzoll 31,68 Kubikzoll.

b. Die freie und halbgebundene Kohlensäure.

In 1000 C. C. Wasser 1198,2 C. C.
Im Pfund, gleich 32 Kubikzoll 38,33 Kubikzoll.

c. Das Schwefelwasserstoffgas.

In 1000 C. C. Wasser 0,964 C. C.
Im Pfund, gleich 32 Kubikzoll 0,031 Kubikzoll.

Die vorliegende Quelle gehört zu den salinischen Säuerlingen mit gleichzeitigem bedeutenden Eisen- und und mässigem Schwefelwasserstoffgehalt. Sie unterscheidet sich von *den* übrigen Homburger Quellen nicht allein durch letzteren, sondern auch durch das gänzliche Fehlen

des Chlorcalciums, die bedeutend geringere Menge des Chlormagnesiums und die immer noch erhebliche aber doch mässigere Menge Kochsalz. Die letzteren Umstände bedingen es, dass das Wasser der Schwefelquelle leicht und mit Annehmlichkeit getrunken werden kann.

XXII.

Ueber die Zusammensetzung des Kalium-Tellurbromides und das Aequivalent des Tellurs.

Von

Karl Ritter v. Hauer,

Vorstand des chem. Laboratoriums der k. k. geolog. Reichsanstalt.

(Aus d. Sitzungsber. der k. k. Akad. der Wissensch. zu Wien.)

Die Existenz einer krystallisirbaren Doppelverbindung von Kalium- und Tellurbromid wurde von Berzelius nachgewiesen. Doch ist dieses Salz weder von ihm noch später je einer analytischen Untersuchung unterzogen worden. Gleichwohl ist es eine der schönsten und best krystallisirbaren aller bekannten Tellurverbindungen. Es lässt sich beliebig oft, ohne eine Zersetzung zu erleiden, umkrystallisiren, und kann daher in einem Zustand ausgezeichneter Reinheit dargestellt werden. Es lässt sich ferner bei einer Temperatur entwässern, die um ein Geringes höher ist, als jene des Wasserbades und zeigt sich im wasserfreien Zustande wenig hygroskopisch. Alle diese Eigenschaften, welche ich bei wiederholten Darstellungen desselben kennen lernte, veranlassten mich einige Analysen auszuführen, um aus den Resultaten das bisher adoptirte Aequivalent des Tellurs zu controliren.

Das chemische Aequivalent des Tellurs ist zwar von *Berzelius* durch mehrere Oxydationsversuche zu ver-

schiedenen Zeiten ermittelt worden, aber diese Versuche wurden nie wiederholt und überhaupt sind so wenige Tellurverbindungen bisher noch analytisch untersucht worden, dass die Zerlegung eines durch besondere Krystallisationsfähigkeit ausgezeichneten Tellursalzes wohl als Beleg für den gedachten Zweck dienen kann. Die neuere Zeit hat es zur Genüge gelehrt, wie nothwendig es ist, die Aequivalente der Grundstoffe wiederholt und auf verschiedenen Wegen zu prüfen, da auch mehrere übereinstimmende Resultate, aber erzielt nach ein und derselben Methode, nicht immer einen vollgültigen Beweis für die Richtigkeit der erhaltenen Zahl liefern. Ich erinnere beispielsweise an die Arbeit von R. Schneider über das Aequivalent des Antimons, aus welcher hervorgeht, dass dasselbe durch 30 Jahre hindurch um nicht weniger als neun Einheiten zu hoch genommen wurde.

Wenn in der vorliegenden Arbeit die Berechnung des Aequivalentes sich auf die bekannten Aequivalente des Kaliums, Silbers und Broms stützt, so könnte die erhaltene Zahl wenig Vertrauen verdienen, im Falle über das Aequivalent des Tellurs noch gar keine Versuche vorliegen würden. Da ich aber auf einem so verschiedenen Wege von dem, wie ihn Berzelius einschlug, fast zu derselben Zahl wie er, gelangt bin, so darf aus eben diesem Grunde mein Resultat um so mehr als eine Bestätigung seiner Angabe genommen werden.

Zur Darstellung des Kalium-Tellurbromides giebt Berzelius folgendes Verfahren an: Man mischt wässeriges, zweifach Bromtellur mit Chlorkalium und lässt krystallisiren. In der Mutterlauge bleibt zweifach Chlor- und zweifach Bromtellur. Das zweifach Bromtellur erhielt er aber, indem er in eine unten in Eis gekühlte Glasröhre Brom brachte, und unter öfterem Umschwenken nicht überschüssiges gepulvertes Tellur zusetzte und schliesslich das überschüssige Brom im Wasserbade verdunstete.

Da die Einwirkung des Broms auf Tellur eine ausserordentlich heftige ist, so eignet sich dieses Verfahren nur, um kleine Mengen von Tellurbromid darzustellen. Selbst in dem in Eis gekühlten Gefässe findet eine starke Ex-

hitzung statt, und es entwickeln sich bei der gesteigerten Temperatur alsbald gelbe Dämpfe von Tellurbromid, so wie auch freies Brom sich verflüchtigt. Ferner wird das Metall durch das sich bildende Bromid umhüllt, so dass dadurch die weitere Einwirkung des Broms verhindert wird. Man findet daher nach dem Auflösen der Masse in Wasser stets viel metallisches Tellur, welches unverbunden zurückblieb, und es geht bei diesem Processe viel Brom unnütz verloren. Zur Darstellung grösserer Mengen operirte ich daher in folgender Weise:

In einem zu verschliessenden Kolben wurden Stückchen des Metalles mit verdünnter Bromwasserstoffsäure übergossen und hierauf eine Quantität Brom zugesetzt, der Kolben aber verschlossen und so lange stehen gelassen, bis das Brom verschwunden war. Diese Operation wurde so oft wiederholt, als sich noch unverbundene Theile des Metalles in der Lösung befanden. Die Einwirkung des Broms erfolgt hier fast ohne Erhitzung, doch geht aber die Verbindung desselben mit dem Tellur rasch von statten, besonders wenn man den Kolben öfters umschwenkt. Durch Verdampfen der rubinrothen Lösung zur Trockne im Wasserbade erhält man das trockene Tellurbromid. Löst man die so erhaltene gelbe Masse in einer wässrigen Auflösung von Chlorkalium, so erhält man beim Verdunsten die von Berzelius angegebene Doppelverbindung. Bei der Analyse dieser Krystalle zeigte sich indessen, dass dieselben auch etwas Chlor, von der Mutterlauge herrührend, enthalten. Doch ergab sich das Resultat, dass Kalium und Tellur in gleichen Aequivalenten-Verhältnissen zugegen sind. Um nun ein von Chlorür gewiss vollkommen reines Salz zu erhalten, stellte ich dasselbe mit Ausschliessung der Anwendung von Chlorkalium nach einer anderen Methode dar.

Fein gepulvertes metallisches Tellur und Bromkalium wurden in äquivalenter Menge in einen Kolben gegeben, und so viel Wasser zugefügt, bis das Bromkalium vollständig gelöst war. Nun wurde Brom in kleinen Antheilen unter öfterem Umschwenken des Kolbens zugesetzt und *dabei so verfahren*, wie es früher bei der Darstellung des

Tellurbromides angegeben wurde. Das sehr fein vertheilte Tellurmetall, wie es durch Fällung mit schwefliger Säure erhalten wird, ist zu diesem Behufe sehr geeignet. Die entstandene dunkelrothe Flüssigkeit wurde längere Zeit erwärmt, zur Austreibung des allenfalls im Ueberschusse zugesetzten Broms, dann filtrirt, da sich stets ein gelblicher Bodensatz bildet und erkalten gelassen. Die Löslichkeit der Verbindung in der Wärme ist bedeutend höher, so dass beim Erkalten einer in der Hitze concentrirten Lösung eine grosse Menge von Krystallen anschiesst. Bei langsamem Verdunsten über Schwefelsäure erhält man Krystalle, welche eine Grösse von einem halben Zoll Durchmesser erreichen. In wenig heissem wie kaltem Wasser lösen sie sich unzersetzt, bei stärkerer Verdünnung scheidet sich aber tellurige Säure aus. Da bei dem freiwilligen Verdunsten die Lösung stark efflorescirt, so ist es gut, die Ränder des zur Krystallisation bestimmten Gefässes mit Fett zu bestreichen.

Die so erhaltenen Krystalle wurden nun viermal umkrystallisirt, die beiden ersten Male durch Erkaltenlassen der in der Hitze concentrirten Lösungen, dann aber durch freiwilliges Verdunstenlassen der Lösung über Schwefelsäure. Das zuletzt angeschossene Salz wurde bei 120° C. getrocknet und über Schwefelsäure erkalten gelassen.

Da, wie früher angeführt wurde, das Salz Kalium und Tellur in äquivalenter Menge enthält und in wasserfreiem Zustande daher nach der Formel

$$KaBr + TeBr_2$$

zusammengesetzt ist, so liess sich aus der Menge des darin enthaltenen Broms, das Aequivalent des Tellurs berechnen. Die Bestimmung geschah durch Auflösen einer gewogenen Menge wasserfreien Salzes in verdünnter Salpetersäure und Fällung mittelst einer Lösung von reinem salpetersauren Silberoxyd. Fünf Versuche gaben folgende Resultate unter Zugrundelegung des Silbers = 108,1 und Brom = 80.

2,000	Gr.	der	Substanz	gaben	69,9460	Proc.	Brom,
6,668	„	„	„	„	69,8443	„	„
2,934	„	„	„	„	69,9113	„	„
3,697	„	„	„	„	70,0163	„	„
1,000	„	„	„	„	69,9001	„	„
				Im Mittel:	69,9236	Proc.	Brom.

Das Salz besteht also in 100 Theilen aus:

69,9236 Brom,
30,0764 Kalium und Tellur

Setzt man das Aequivalent des Kaliums = 39,2, so ergiebt sich aus dieser procentischen Zusammensetzung das Aequivalent des Tellurs = 64,03 oder da einer zweiten Decimalstelle gar kein Werth beizulegen ist, in runder Summe = 64. (800, wenn O = 100.) Berzelius, der das Aequivalent des Tellurs durch Oxydation des Metalls mittelst Salpetersäure und Wägen der entstandenen tellurigen Säure bestimmte, fand bei seiner ersten Arbeit im Jahre 1813*), dass 100 Theile Metall 124,8 tellurige Säure und in einem zweiten Versuche, dass 20,15 Theile geschmolzenes tellursaures Bleioxyd 157 Theile schwefelsaures Bleioxyd gaben, und berechnete hiernach das Aequivalent des Tellurs = 806,48 bis 819. (64,5 — 65,5, wenn H = 1.)

Im Jahre 1833 wiederholte Berzelius die Versuche, das Aequivalent durch Oxydation mittelst Salpetersäure zu bestimmen**), und fand in drei Versuchen, dass 100 Theile Metall 24,9116, 23,9443, 24,9456 Theile Sauerstoff aufnahmen, und berechnete aus dem Mittel der zwei letzten Versuche das Aequivalent des Tellurs = 801,76 (64,14, wenn H = 1).

Diese Zahl differirt also nur um 0,14 von derjenigen, welche ich auf einem ganz anderen Wege gefunden habe. Die runde Zahl 64 ist übrigens schon von vielen Chemikern, namentlich von Gmelin in seinem grossen Handbuche aufgenommen worden, wiewohl sie experimentell bisher nicht nachgewiesen war.

---

*) Schweigger's Journal, Bd. XXII, S. 73.
**) *Poggendorff's* Annalen, Bd. XXXII, S. 14.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung des Salzes im krystallisirten Zustande erübrigte noch die Menge des Krystallwassers zu erfahren.

Drei Versuche gaben folgende Resultate:

0,935 Gr. Krystalle verloren durch Erhitzen 7,27 Proc. Wasser,
1,346 „ „ „ „ „ 7,42 „ „
0,987 „ „ „ im Wasserbade 7,29 „ „
Im Mittel: 7,32 Proc. Wasser.

Schliesslich wurde noch zur Controle die Menge des Kaliums bestimmt. Erhitzt man die Krystalle nach Austreibung des Wassers stärker, so entweicht die grössere Menge des Tellurbromides in gelben Dämpfen, während Bromkalium zurückbleibt. Doch lässt sich dasselbe nicht vollkommen auf diese Weise entfernen, da ein kleiner Theil des Bromides durch den Zutritt der atmosphärischen Luft in tellurige Säure verwandelt wird. Zur Bestimmung des Kaliums darf man daher nicht so stark erhitzen, dass die rückständige Masse in's Schmelzen geräth, weil sonst die zurückbleibende Menge der tellurigen Säure tellurigsaures Kali bilden könnte. Laugt man mit Wasser aus, so löst sich das Bromkalium, während die durch Erhitzung entstandene kleine Menge wasserfreier telluriger Säure ungelöst zurückbleibt. Man filtrirt und das zur Trockne verdampfte Filtrat giebt die Menge des im Salze enthalten gewesenen Bromkaliums.

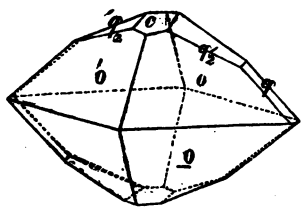
0,935 Gr. Krystalle gaben nach dieser Weise behandelt **0,294** Gr. Bromkalium = **10,34** Procent Kalium. Hieraus ergiebt sich für das krystallisirte Salz die Formel:

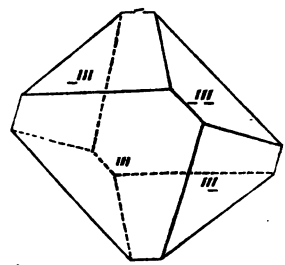
$$KaBr + TeBr_2 + 3HO$$

		Theorie.			Versuch.
1	Aequivalent	Ka	39,2	10,58	10,34
1	„	Te	64	17,28	17,51
3	„	Br	240	64,82	64,83
3	„	HO	27	7,29	7,32
$KaBr + TeBr_2 + 3HO$			370,2	99,97	100,00

Beim Erhitzen verliert das Salz sein Krystallwasser, ohne zu schmelzen, bei stärkerem Erhitzen entweicht alsogleich Tellurbromid. Das entwässerte Salz ist von orangegelber Farbe, welche bei jedesmaligem Erhitzen etwas

dunkler wird, beim Erkalten aber verschwindet. Die Krystalle sind undurchsichtig, von dunkelrother Farbe mit lebhaftem Flächenglanz. An trockner Luft verwittern sie oberflächlich und werden gelb. Die krystallographische Bestimmung hat auf mein Ersuchen Herr Dr. Grailich übernommen und mir folgende Resultate seiner Messung, so wie die beigefügten Zeichnungen mitgetheilt.





Orthotyp; ist in den makrodiagonalen Kanten durch die Flächen des ersten und zweiten Brachydoma abgestumpft; mit den Brachydomenflächen tritt immer auch die gerade Endfläche auf. Gewöhnlich sind die Krystalle nach einem Orthotypflächenpaar verzogen und erinnern dann einigermassen an das gewöhnliche Vorkommen des krystallisirten Alauns.

Die optischen Verhältnisse wird Hr. Dr. Grailich demnächst selbst veröffentlichen.

XXIII.

Ueber die Affinität zwischen Stickstoff und Titan.

Von

F. Wöhler und **H. St.-Claire-Deville.**

(Compt. rend. 1857. t. XLV. (No. 14) p. 480.)

Das Titan kann sich direct mit dem Stickstoff der Luft verbinden und es ist aus diesem Grunde schwer das-

selbe vollkommen frei von Stickstoff zu erhalten. Alle die Körper von Kupfer- oder Messingfarbe, welche man früher erhalten und als reines Titan beschrieben hat, sind Stickstoffverbindungen des Titans. Unter den gewöhnlichen Umständen ist der Sauerstoff dasjenige der zwei Elemente der Luft, welches die Darstellung einfacher Körper am meisten hindert, bei dem Titan dagegen ist es der Stickstoff der Luft, der bei erhöhter Temperatur sich der Darstellung des reinen Titans entgegenstellt.

Ein gewöhnlicher Tiegel, umgeben mit Kohle und stark erhitzt, ist undurchdringlich für den Sauerstoff des Ofens, der Stickstoff durchdringt ihn aber leicht und verbindet sich mit dem Titan, wenn er mit einem glühenden Gemenge von Titansäure und Kohle zusammentrifft. Die Affinität zwischen beiden Körpern ist so gross, dass, wenn man das Titan nach der Methode von Berzelius aus dem Fluortitankalium mittelst Natrium in einem unvollkommen geschlossenen und hinreichend erhitzten Tiegel reducirt, in dem Titan sich kleine röthliche Blättchen finden, die man leicht als Stickstoff-Titan erkennt. Diese bei unseren Untersuchungen über das Titan zufällig wahrgenommene Erscheinung, bildete den Ausgangspunkt unserer Versuche.

Wir erinnern zu Anfang daran, dass das reine Titan, zuerst von Berzelius dargestellt und durch einen von uns (Dies. Journ. L, p. 220, resp. 232) beschrieben, ein dunkelgraues Pulver ist, ähnlich dem durch Wasserstoff reducirten Eisen. In diesem Zustande verbrennt es unter Erglühen beim Erhitzen an der Luft, Chlorwasserstoffsäure löst es leicht unter reichlicher Entwicklung von Wasserstoff und die klare Auflösung giebt einen schwarzen Niederschlag von Oxydulhydrat. Man erhält nur dann reines Titan, wenn man in eine Röhre Schiffchen mit Natrium und Fluortitankalium bringt und in einem Strom von trocknem und völlig luftfreiem Wasserstoffgas bis zur Beendigung der Reaction erhitzt. Nach dem Erkalten behandelt man die Masse mit kochendem Wasser.

Bei unserem ersten Versuche wendeten wir ein inniges Gemenge von 51 Grm. Titansäure mit 9 Grm. Kohle

in den nöthigen Verhältnissen an, um mit Sticktoff die bekannten Titanwürfel der Hohöfen ($TiCy + Ti_2N$) zu bilden. Dieses Gemenge wurde auf ein Schiffchen von Kohle in eine gleichfalls aus Kohle dargestellte Röhre gebracht, die gegen die Wirkung des Feuers und der Luft geschützt war. Der Apparat wurde bis zur Schmelzhitze des Platins erhitzt während ein Strom von trocknem und reinem, aus salpetrigsaurem Ammoniak erhaltenen Stickstoff durchgeleitet wurde.

In dem Augenblicke, wo die Temperatur hoch genug ist, wird der Stickstoff von der erglühenden Mischung mit solcher Lebhaftigkeit absorbirt, dass die Steinkohle sich entzündet und noch weisser erscheint, als die Röhre. Es muss desshalb der Stickstoffstrom sehr rasch sein. Der Stickstoffstrom verschwindet gänzlich, so gross auch die zuströmende Masse ist, und das durch Reduktion der Titansäure entstehende Kohlenoxydgas kann am Ende der Kohlenröhre leicht angebrannt werden, was beweist, dass es frei von Stickstoff ist, da schon eine kleine Menge des letzteren das Brennen des Kohlenoxyds verhindert.

Der Stickstoff wird also von dieser Mischung unter Licht- und Wärmeentwicklung absorbirt. Es ist dies die erste Erscheinung dieser Art und ein neues Beispiel für die Verwandtschaft des Stickstoffs zum Titan, eine Erscheinung, welche bei einer Temperatur eintritt, der keine bekannte Stickstoffverbindung widersteht.

Nach Beendigung des Versuchs, bis zu welcher man Stickstoff durchströmen lässt, findet man in dem Schiffchen eine metallische Masse von kupferrother, messingfarbener, oder zwischen beiden Nüancen liegender Farbe, in welcher sich krystallinische, glänzende Blättchen verstreut finden, in denen man leicht die Gegenwart von Stickstoff und von Kohle nachweisen kann, welche nothwendig zufolge der angewendeten Menge der Substanzen zurückbleiben mussten. Durch Behandlung der im Schiffchen befindlichen Masse mit schmelzendem Kalihydrat erhält man beträchtliche Mengen von Ammoniak und kann damit viel Chlorwasserstoffsäure sättigen, um es als Platinsalmiak abzuscheiden. Beim Verbrennen in Chlorgas giebt

diese Substanz viel Titanchlorid und eine geringe Menge eines krystallinischen Produkts, einer Verbindung von Titanchlorid mit Cyanchlorid, die an dem stechenden Geruch zu erkennen ist, den die Krystalle in Berührung mit Wasser verbreiten, so wie an der reizenden Wirkung auf die Augen.

Wenn man die Stickstoff und Kohlenstoff enthaltende metallische Masse in einen Kohlentiegel bringt, der umgeben ist von einem Tiegel aus Kalk und in diesem während einer Viertelstunde auf die Temperatur erhitzt, bei der Rhodium schmilzt, (Platinschmelzhitze würde nicht hinreichen) so findet man nachher das Volumen der Masse sehr beträchtlich verringert, und dieselbe äusserlich bedeckt mit octaëdrischen, zu Trichtern vereinigten Krystallen. Zugleich entzündet sich im Innern des Ofens eine Flamme in Folge der Gegenwart des Titans, welches sie enthält und an kalte Körper als Titansäure absetzt. Die Krystalle haben das Ansehen einer durch Verflüchtigung gebildeten Masse, wie dies auch Zinken schon früher gefunden und der eine von uns (cit. Abh. p. 226) bestätigt hat. Es geht daraus hervor, dass die in den Hohöfen sich findenden Würfel durch Verflüchtigung entstehen.

Um jeden Zweifel an der vorausgesetzten Durchdringlichkeit der Kohlengefässe für den Stickstoff der Ofenluft zu beseitigen, brachten wir 25,5 Grm. Titansäure und 4,5 Grm. Kohle (nöthige Verhältnisse, um die Titanwürfel zu erhalten) in einen verschlossenen Kohlentiegel und erhitzten während drei Stunden in einem Zugofen bis zur Schmelzhitze des Nickels. Das Produkt war eine ungeschmolzene, schwach zusammenhängende Masse von brauner Farbe, welche unter der Lupe oder besser noch unter dem Mikroskop das metallische Ansehen der Bronze hatte. Ungefähr 1 Grm. gab durch Schmelzen mit Kali so viel Ammoniak, dass man Salmiak und Platindoppelsalz daraus darstellen konnte. Es ist dies ohne Zweifel ein eigenthümliches Mittel, den Stickstoff der Luft in Ammoniak umzubilden. Beim Erhitzen der Masse in Chlor entzündet sie sich und giebt flüssiges Titanchlorid und Spuren der Krystalle von Titan-Cyanchlorid; nach dem Versuche bleibt ein wenig nicht angegriffene Titansäure zurück.

Der dritte von uns gemachte Versuch bestätigt die ersten Resultate. Man erhitzt in Porcellanschiffchen die einer Glas- oder Porcellanröhre liegen, Natrium und Fluortitankalium in einem Strome von Stickstoffgas und lässt nach Beendigung der Reaction den Apparat in einem schwachen Gasstrom erkalten. Das Salz ist alsdann in eine bronzefarbene Masse umgewandelt, welche sich in kochender Salzsäure nur wenig löst, während etwas entweichender Wasserstoff die Gegenwart einer geringen Menge von reinem Titan beweist. Der Rückstand ist ein dunkelbraunes Pulver, am Sonnenlichte metallisch erscheinend; unter dem Mikroskope erkennt man darin Blättchen und messingfarbene Prismen und beim Schmelzen mit Kali entwickelt die Masse viel Ammoniak.

Erhitzt man in einem Schiffchen, das in einer Porcellanröhre steht, Aluminium in einem Wasserstoffstrome, der mit Dämpfen von Titanchlorid beladen ist, so erhält man violettes Titanchlorür und Chloraluminium, während das Aluminium in eine braune, schwammige Masse umgewandelt ist, welche sich zum grossen Theil in Chlorwasserstoffsäure, unter Entwickelung von Wasserstoff löst. Der hiebei bleibende Rückstand ist ein gelbes, metallisches Pulver, das beim Schmelzen mit Kali Ammoniak entwickelt. Wir haben diese Beobachtung zweimal gemacht bei Versuchen, die wir zu anderen Zwecken anstellten. Sie ist ein neuer Beweis für die ausserordentliche Affinität des Stickstoffs zum Titan; denn man kann hier die Bildung von Stickstoff-Titan nur der kleinen Menge der in dem Apparate gebliebenen Luft oder der während der Darstellung des Wasserstoffs zugekommenen zuschreiben. Man erhält gleichfalls ein wenig gelbes Sticktoff-Titan, wenn man Fluortitankalium und Aluminium unter dem Zusatz von Chlornatrium und Chlorkalium als Flussmittel schmilzt. Es entsteht auf diese Weise eine graue, metallische Masse, in welcher man schon mit blossem Auge rothe und krystallisirte Blättchen von Stickstoff-Titan unterscheiden kann. Dieselben bleiben zurück bei Behandlung der Masse mit Chlorwasserstoffsäure und entwickeln mit Kali Ammoniak.

Endlich haben wir noch einen letzten Versuch ge-

macht, der eine Vorstellung von der relativen Affinität des Stickstoffs und des Sauerstoffs zum Titan giebt. Die Titansäure giebt zur lebhaften Rothgluth in einem Strome von Wasserstoff und Stickstoff erhitzt, keine Spur von Stickstoff-Titan. Unter diesen Umständen vermag der Wasserstoff nicht in Gegenwart von Stickstoff, die Titansäure zu reduciren: es ist ein kräftigeres Agens, die Kohle, dazu nöthig.

XXIV.

Ueber eine Inconsequenz in unserer chemischen Bezeichnungsweise.

Von

Otto Franz Reindel.

Dem Chemiker von Fach, welcher mit der Zusammensetzung der chemischen Verbindungen vertraut ist, werden keinerlei Bedenken aufsteigen bei der Darstellung der chemischen Processe durch die jetzt gebräuchlichen Formeln; um so mehr muss diess aber bei dem Anfänger, bei dem Lernenden geschehen, und es ist zu bedauern, dass sich in einige Lehrbücher der Chemie und Mineralogie eine mathematische Unrichtigkeit eingeschlichen hat, welche die grössten Verwirrungen verursachen kann.

Wir finden die Formel des Wollastonits meist ausgedrückt durch: $3CaO,2SiO_3$, es soll sich darin der Coëfficient 3 bloss auf CaO, nicht zugleich auf SiO_3 beziehen. Wäre nun ein für allemal festgestellt, dass Coëfficienten in einer Formel *sich nur so weit* erstrecken, als die chemischen Verbindungen nicht durch ein Komma getrennt sind, so wäre jene Bezeichnungsweise ganz einfach und richtig; sehen wir aber andere Formeln an, wie etwa eine Gleichung, in welcher die Bildung des doppelt kohlensauren Kalis versinnlicht werden soll:

$$2KO,CO_2 + HO,C_4H_3O_3 = (KO,2CO_2 + HO) + KO,C_4H_3O_3.$$

Hier bezieht sich der Coëfficient 2 wieder auf die ganze Verbindung KO,CO_2. Betrachten wir andererseits die Formel des Malachits; wir finden sie angegeben als

$$2CuO,CO_2+HO.$$

Der 71,92 Procente betragende Kupferoxydgehalt entspricht aber der Zusammensetzung:

$$(2CuO)\,CO_2+HO,$$

oder wie diese Formel auch häufig dargestellt wird:

$$2CuO+CO_2+HO.$$

Eine solche Bezeichnungsweise muss aber den entschiedenen Nachtheil herbeiführen, dass die Bestandtheile des basisch kohlensauren Kupferoxydhydrats, welche zusammen *einen Atomencomplex* ausmachen sollten, zu sehr getrennt erscheinen. Bei der Darstellung von Zersetzungen durch Gleichungen muss diess als um so störender bemerkt werden, weil hier die zusammengehörigen Stoffe häufig gar nicht weiter durch Klammern angedeutet werden. Eine klare Einsicht in chemische Processe kann von dem Schüler nur dann erreicht werden, wenn er die aufeinanderwirkenden und die aus der Action resultirenden Stoffe in jeder Gleichung als *Ganzes* vor sich sieht. Die Bestandtheile einer und derselben Verbindung durch + Zeichen zu trennen, sollte daher so viel wie möglich vermieden werden.

Es könnten hieher bezügliche Noten in einer bedeutenden Zahl gegeben werden, besonders wenn wir die Salze der verschiedenen Phosphorsäuren und die Doppelsilikate in's Auge fassen würden. Wir wollen nur noch ein Beispiel anführen. Die Zusammensetzung des *Botryoliths* wird in einer Mineralogie dargestellt durch:

$$(3CaO,BO_3+3CaO,4SiO_3)+6HO.$$

Der Coëfficient 3 von CaO,BO_3 soll sich darin nicht allein auf CaO, sondern auch auf BO_3, derjenige des Salzes $3CaO,4SiO_3$ bloss auf CaO, nicht zugleich auf SiO_3 beziehen! Als Grund einer Entschuldigung kann hier unter keinen Umständen das Auftreten eines *neuen* Coëfficienten bei SiO_3 geduldet werden.

Die Anwendung von Klammern, wie sie von vielen Chemikern gehandhabt wird, beseitigt freilich alle diese

Uebelstände, aber es ist nicht zu läugnen, dass dieselben nicht gerade bequem sind und sehr häufig den Gebrauch von Doppelklammern bedingen. Der Verfasser bestrebte sich wenigstens diese zu vermeiden, und es leiteten ihn bei seiner Bezeichnungsweise folgende Sätze:

1) Der vor einer chemischen Formel stehende Coëfficient bezieht sich auf *alle Glieder* derselben, so lange sie nur durch Komma's getrennt sind.

$3CaO, SiO_3$ bedeutet also wie gewöhnlich $3(CaO, SiO_3)$.

2) Der Coëfficient verliert seine Bedeutung, sobald die Trennung der einzelnen Glieder durch einen Punkt erfolgt ist.

$3CaO . SiO_3$ bedeutet demnach $(3CaO) SiO_3$.

Nach dieser Bezeichnung wäre:

$3CaO . 2SiO_3$ Wollastonit.

$2CuO . CO_2, HO$ Malachit.

$3HO . PO_5$ dreibasische Phosphorsäure.

$3NaO . HO, PO_5$ gewöhnliches phosphorsaures Natron.

Dadurch wäre also auch die so häufig vorkommende Inconsequenz, die Säure in den phosphorsauren Salzen vor die Basis zu setzen, vermieden.

XXV.

Notizen.

1) *Notiz über Paraffin.*

Vom

Freiherrn von Reichenbach.

Herr Anderson, Fillipuzzi u. a. m. haben Paraffin aus verschiedenen Körpern gezogen, aus Bogheadkohle, aus bituminösen Schiefern, aus Torf, aus mancherlei Hölzern, aus Wachs, aus Rangoon-Naphtha u. dgl., und haben daraus Erzeugnisse erhalten, die in Schmelzbarkeit, Gefüge, chemischer Zusammensetzung nicht zureichend congruirten. Daraus haben sie gefolgert, dass es verschie-

dene Paraffine geben müsse, mit unter einander abweichenden Beschaffenheiten.

Diesem Schlusse kann man nicht wohl unbedingt beipflichten. Die Chemiker, welche ihn aufstellten, haben nicht angegeben, wie sie das Paraffin bereiteten und sich nicht darüber ausgesprochen, wie sie es reinigten. Nun kommt das Paraffin in der trockenen Destillation im Verbande mit einer Menge empyreumatischer Oele vor, welche ihm mehr oder minder, bisweilen sehr hartnäckig anhängen. Die vollständige Reinigung davon ist häufig genug überaus schwierig. Selbst wenn man es durch Alkohol zieht, so giebt es Oele, welche wenig Verwandtschaft zu diesem besitzen und dann beständig dem Paraffin folgen. Der geringste Antheil irgend eines Brenzöles aber macht das Paraffin sogleich leichter schmelzig, ändert sein specifisches Gewicht, seine krystallische Ausbildung, seine chemische Zusammensetzung und selbst sein Verhalten beim blossen Anfühlen. Wenn nun das Paraffin aus so verschiedenen Substanzen erzeugt wird, wie die genannten, so kommen aus dem Heere der Empyreumate die mannigfaltigsten Oele in seine Gesellschaft und Begleitung. Man muss nicht nur sich selbst sehr genau versichert halten, dass man absolut reines Material erlangt hat, ehe man einen Ausspruch wagt, der unserer bisherigen Erkenntniss widerspricht; sondern man ist darüber auch Rechenschaft und zu zeigen schuldig, dass man nicht Irriges in die Wissenschaft hineinbringt. Die Lehre von den empyreumatischen Körpern strotzt von Unsicherheiten und zählt ein Uebermaass von einfach nähern Stoffen auf, von denen augenscheinlich kaum die Hälfte wahr sein kann. Und wenn man auf dem bisherigen Wege fortfährt, so ist gar nicht abzusehen, auf welche Unzahl von Brenzkörpern wir hinaufkommen werden. Der Grund liegt zumeist blos darin, dass man nicht strenge genug in der Trennung und Reinigung der Substanzen war, die man erzeugte, und dann zu Derivaten gelangte, deren Zahl unendlich ist, und die, wenn sie der Eine darstellte, der Andere nicht wieder zu finden vermochte. — Auf solche Art gibt es dann freilich verschiedene Paraffine, aber nicht

weil es verschiedene Arten von Paraffin giebt, sondern weil man mancherlei unreine Proben davon dargestellt hat.

---

2) *Ueber den Ammoniakgehalt der Runkelrüben.*

Von O. Hesse.

Im Bande LXX dies. Journ. p. 60 habe ich das Vorkommen des Trimethylamins im frischen Rübenblättersafte angezeigt. Obwohl der Saft nur wenige Tage über gestanden hatte, so lag doch die Vermuthung nahe, dass jene Base, sammt dem begleitenden Ammoniak bei einer bereits eingetretenen Fäulniss gebildet worden sei. Um diesen Zweifel zu heben, wurden grössere Quantitäten Rübenblätter zerstampft und mehrmals ausgepresst. Der erhaltene Saft wurde sogleich mit verdünnter Kalilauge destillirt und das entbundene Ammoniak in HCl aufgefangen. Gleichzeitig entwickelte sich ein eigenthümlicher ätherischer Geruch, der sich oft beim Zerdrücken der Rüben wiederfindet.

In ähnlicher Weise verfuhr ich mit den zu den Blättern gehörigen Rüben. Es liegen zwar Versuche von Hochstedter und Michaelis vor, die das Vorkommen des Ammoniaks in den Rüben in Abrede stellen, indessen schien es mir nicht uninteressant, zu prüfen, innerhalb welcher Grenzen die Ammoniakmenge bei dem von mir eingeschlagenen Verfahren schwanken könne.

Es ergab sich hiernach in

1.	10090	Grm.	Blättern	0,0035	p C. NH_3.
	20680	„	Rüben	0,0044	„ „
2.*)	5680	„	Blättern	0,0031	„ „
	9385	„	Rüben	0,0014	„ „

Ueberdiess fanden sich in jeder Salmiakportion Spuren von Aminen, die Heringsgeruch besassen, vielleicht Trimethylamin waren.

Die Grenzen, innerhalb welcher der Ammoniakgehalt

*) Das Material 1. wurde kurz nach Sonnenaufgang am 26. Septbr. 1856 und 2. an demselben Tage Abends 6 Uhr geerntet.

der Runkeln schwankt, sind daher 0,0044 p. C. respectiv 0,0035 p. C. und 0. Nach Michaelis giebt es in de Runkeln eine Substanz, die beim Aufkochen des Saftes da Ammoniak entwickeln soll. Ich fand dagegen schon Ammoniakentwickelung, als ich die zu prüfende Substanz zerdrückte und mit NH_3 freier Alkalilösung bei etwa 30° C. behandelte. Feuchtes geröthetes Lackmuspapier zeigte sehr bald die basische Eigenschaft der sich entwickelnden Dämpfe an und der Geruch deutete auf gewisse Kohlenstoffhaltige Ammoniakbasen.

---

3) *Ueber die Verbindung des salpetersauren Natrons mit dem salpetersauren Silberoxyde.*

Von H. Rose.

(Aus den Ber. d. Berl. Akadem.)

Seit längerer Zeit weiss man, dass mehrere Natronsalze dieselbe Form mit den entsprechenden Silberoxydsalzen theilen. Auffallend ist es aber, dass das salpetersaure Natron nicht mit dem salpetersauren Silberoxyd isomorph ist, obgleich beide in wasserfreiem Zustande und in sehr deutlichen Krystallen dargestellt werden können. Man kann indessen das salpetersaure Silberoxyd zwingen, die rhomboëdrische Form des salpetersauren Natrons anzunehmen, wenn man beide Salze gemeinschaftlich aus einer Lösung krystallisiren lässt.

Enthält die Lösung einen Ueberschuss von salpetersaurem Silberoxyd, so scheiden sich durch langsames Abdampfen über concentrirter Schwefelsäure zuerst zweigliedrige Krystalle dieses Salzes ohne einen Natrongehalt aus. Die späteren Anschüsse indessen haben auf das vollständigste die rhomboëdrische Form des salpetersauren Natrons, enthalten aber ausser diesem salpetersaures Silberoxyd, und zwar in mannigfaltigen Verhältnissen. Einmal wurden Krystalle von der Zusammensetzung $\dot{Ag}\ddot{\dot{N}} + 2\dot{N}a\ddot{\dot{N}}$ erhalten; in Krystallen von anderen Anschüssen war 1 Atom des salpetersauren Silberoxyds mit 3,18, mit 3,74 und mit 4,2 Atomen des salpetersauren Natrons ver-

bunden, so dass also in diesen Doppelverbindungen die beiden Basen, Silberoxyd und Natron, sich in unbestimmten Verhältnissen ersetzen können.

4) *Eine neue Methode der Bestimmung des Silbers* in silberhaltigen Bleiglanzen ist von Ch. Mène (*Compt. rend.* 1857. *t. XLV* (*No.* 14) *p.* 484) auf die Löslichkeit des Silberoxyds und die Unlöslichkeit des Bleioxyds in überschüssigem Ammoniak gegründet worden. Die Methode wird also auf nassem Wege ausgeführt und zwar auf folgende Weise:

Von dem zu analysirenden Probestück nimmt man 20 Grm. gut gepulverte Substanz und kocht diese in einer Porcellanschale mit Salpetersäure, die mit ihren 3—4fachen Volumen Wasser verdünnt worden ist.

Nach einiger Zeit scheidet sich Schwefel ab, während das Blei gelöst ist. Die filtrirte Flüssigkeit wird mit einem grossen Ueberschuss von Ammoniak versetzt, darauf schnell wieder filtrirt und mit ammoniakalischem Wasser nachgewaschen. Durch das Ammoniak werden anfänglich alle Oxyde gefällt, die im Ueberschuss desselben löslichen gehen in die Probeflüssigkeit über. Aus der ammoniakalischen Lösung kann man leicht das Silber mittelst Salzsäure*) ausfällen, und aus der Menge des Chlorsilbers die des Silbers berechnen.

Der Verf. hat nach dieser Methode in folgenden Stoffen das Silber bestimmt:

Bleiglanz	von Conflens	(Ariège)	Silbergehalt	0,0013
„	„ Seix	„	„	0,0008
„	„ Massat	„	„	0,0005
„	„ Vialard	„	„	0,0030
„	aus Baden		„	0,0016
Gelbe Bleiglätte	von Poulaouen		„	0,0004
Rothgelbe „	„	„	„	0,0002
Gelbe „	„ Pontgibault (Puy-de-Dôme)		„	0,0003

*) Gemischt mit einigen Tropfen Salpetersäure. Diese Vorsicht ist nöthig zur vollständigen Ausfällung des Chlorsilbers.

Gelbe Bleiglätte aus Deutschland	Silbergehalt	0,0007
Käufliches Blei (Gasröhren)	„	0,0004
„ „ (unbekannten Ursprungs)	„	0,0006
Gemahlener Bleiglanz (Glasurerz)	„	0,0012

Diese Methode ist ohne Ausnahme anwendbar für alle silberhaltigen Erze. So würde z. B. ein Bleiglanz, der neben Schwefelblei noch die Schwefelverbindungen von Silber, Arsenik, Antimon, Zink, Kupfer und Eisen und als Gangart schwefelsauren Baryt, Quarz und Thon enthielte, auf folgende Weise analysirt werden.

Durch Kochen mit Salpetersäure werden alle Sulfüre zersetzt, der Schwefel scheidet sich entweder als solcher oder im oxydirten Zustande ab, alle Metalle lösen sich oder bleiben als Oxyde zurück, während die Gangarten mit Ausnahme eines Theils der Thonerde des Thons zurückbleiben. Beim Filtriren und Versetzen der Flüssigkeit mit Ammoniak werden alle in Ammoniak unlöslichen Oxyde abgeschieden, während in der davon abfiltrirten Lösung das Silberoxyd, ein wenig Arseniksäure oder arsenige Säure, sowie Zink und Kupferoxyd enthalten ist. Nach abermaligem Filtriren übersättigt man die Flüssigkeit mit Salzsäure, wodurch nur das Silber als unlösliches Chlorür abgeschieden wird.

5) *Ueber den Ozon-Wasserstoff.*

Von J. Löwenthal.

In diesem Journal Bd. LXXI, p. 355 macht Herr Osann eine Mittheilung über den Ozon-Wasserstoff. In diesem Aufsatz vermisst man aber die Prüfung auf schweflige Säure, welche nothwendig sein musste, da bekanntlich diese Säure öfters im rauchenden Vitriolöl vorkommt.

Dass fein zertheiltes Platin, mit Wasserstoff und schwefelsaurem Silberoxyd, Silber reducirt, ist auch noch kein sicherer Beweis, dass der Wasserstoff die Reduction bewirkt hat, da Odling angegeben (Jahresber. von Liebig Kopp von 1856, p. 262), dass ein Metall, welches gewöhnlich ein anderes aus der Lösung ausfällt, auch umgekehrt durch das letztere aus seiner Lösung gefällt werden kann.

6) *Ueber Conchae praeparatae.*

J. Schlossberger (Med. Correspondenzblatt etc. vom 31. Aug. 1857) erhielt von Dr. Gärtner Darmexcremente eines an heftiger Diarrhöe leidenden Säuglings. Dieselben waren ihm wegen zahlreicher glitzender Partikelchen aufgefallen, die in ihnen aufgeschwemmt und auch nach dem Eintrocknen auf den Windeln noch erkennbar waren. Die Vermuthung, dass es Krystalle (etwa von Cholesterin oder Tripelphosphaten) seien, widerlegte ein Blick durch das Mikroskop. Die perlmutterglänzenden Flitterchen von grosser Feinheit erschienen hier als prächtig *irisirende*, bei einem gewissen Einfallen des Lichts besonders in blau und grün schillernde Fragmente von durchaus unregelmässigen Umrissen und sehr verschiedener Grösse. Wasser, Alkohol, Aether, Alkalien liessen sie durchaus unversehrt. Dagegen quollen bei Zusatz von Säuren zahlreiche Luftbläschen (Kohlensäure) überall, besonders aus den Rändern der Stückchen hervor und es hinterblieb ein Gerüste, welches selbst starker Essigsäure und concentrirter Kalilauge widerstand. Bei Zusatz von Schwefelsäure schossen die schönsten Gypsnadeln auf dem Objectträger an.

Der Nachweis von kohlensaurem Kalk, von einem in Essigsäure und Alkali unlöslichen, also nicht proteïnstoffigen, organischen Bindemittel (Conchiolin) zusammen mit dem Irisiren der Flitterchen liess keinen Zweifel über deren Natur mehr übrig — es waren Reste von Muschelschalen. Herr Dr. Gärtner bestätigte, dass er in der That *Conchae praeparatae* ordinirt hatte. Zum Ueberfluss untersuchte der Verf. letzteres Präparat aus einer Apotheke und erkannte in dem im Allgemeinen sehr feinen Pulver beim Schlemmen mit Wasser durchaus analoge Partikelchen.

Warum nun, fragt der Verf., stehen noch heutigen Tages die *Conchae praeparatae* in den deutschen Pharmakopöen? Wollte man für den kohlensauren Kalk, um welchen es sich hier doch ganz allein handeln kann, eine recht unzweckmässige Form wählen, eine Form, in welcher derselbe durch Einlagerung in ein überaus zähes Conchiolingewebe der *feinen Abreibung* den grössten Widerstand

leistet, in welcher er schwachen Säuren, also der Assimilation im Darm thunlichst unzugänglich ist, in welcher er aus den beiden ebengenannten Ursachen in Form scharfer Splitterchen fast in der Art von Glaspulver eine kranke Darmschleimhaut am ehesten reizen kann — dann musste man zu den Conchae greifen. Will man aber das Gegentheil, so wird man eine reine weiche Kreide wählen, oder am allerbesten den künstlich gefällten, wohl ausgewaschenen kohlensauren Kalk. Pharmakopöen sind pharmaceutische Gesetzbücher, in denen auch kleine Ungereimtheiten möglichst zu eliminiren sind. Auch F. Mohr, in Sachen der Pharmacie gewiss einer der kompetentesten Richter, räth, die präparirten Austerschalen durch die weit tauglichere Kreide zu ersetzen (Commentar zur preuss. Pharm. 1847. p. 312).

---

7) *Gefrieren des Quecksilbers in einem glühenden Tiegel.*

Von Prof. Dr. v. Babo.

(Aus d. Ber. d. Gesellsch. f. Bef. d. Naturw. zu Freiburg im Breisgau.)

Bekanntlich hat vor einer Reihe von Jahren Faraday angegeben, dass sich der Leidenfrost'sche Versuch auch mit einer Lösung von fester Kohlensäure in Aether anstellen lässt, und dass Quecksilber durch die in sogenanntem sphäroidalen Zustande befindliche Lösung auch in einem glühenden Tiegel zum Gefrieren gebracht werden kann.

Dieser Versuch gelang an mehreren Orten, an denen man ihn ausführen wollte, wie mir mitgetheilt wurde, nicht, ist aber in folgender Weise angestellt einer der überraschendsten Collegienversuche.

Man bedarf zu dessen Ausführung zweier Platintiegel, deren einer etwa 40 Grm. schwer 20—25 C. C. Flüssigkeit fasst, während der andere die Grösse eines Fingerhuts besitzt und durch starken Platindraht an dem Ende eines eisernen Stängchens von 0,3 Meter Länge so befestigt ist, dass er mit Leichtigkeit in den glühenden Tiegel gebracht, herausgehoben und umgekehrt werden kann.

Um den Versuch anzustellen, macht man den grossen Tiegel, ohne den kleinen hineinzubringen, über einer kräftigen Lampe oder zwischen Kohlen so lebhaft rothglühend als möglich und füllt unterdessen den kleinen Tiegel mit etwa 20—30 Grm. Quecksilber.

Nun bereitet man in einem weiten Reagenscylinder etwa so viel einer Mischung aus Aether und fester Kohlensäure als der Tiegel fassen kann, indem man 1 Volum fester Kohlensäure in 2 Volum Aether einträgt, und giesst die Mischung nicht zu rasch in den Tiegel, der unterdessen der gleichen Hitze ausgesetzt bleibt. Bei gehöriger Vorsicht und hinreichender Erhitzung von Aussen bleibt derselbe glühend, während der verdampfende Aether mit einer mehrere Decim. hohen Flamme verbrennt. Ist der grosse Tiegel gefüllt, so führt man den kleinen Tiegel möglichst rasch in den grossen ein, ohne jedoch dessen Wandungen zu berühren. Unter lebhaftem Aufbrausen und Bildung einer oft $^1/_2$ Meter hohen Aetherflamme gefriert nun das Quecksilber in etwa 10 bis 15 Secunden. Man hebt den kleinen Tiegel heraus, bläst den noch brennenden anhängenden Aether aus und kehrt ihn über einer am besten vorher möglichst erkalteten Schale um. Das von Aussen nach Innen flüssig werdende Quecksilber fällt als festes Stück heraus und erhält sich oft noch 20—30 Secunden in diesem Zustande. Damit der Versuch gelinge, ist nur nöthig, dass man möglichst schnell operire und zum Ausgiessen der ätherischen Kohlensäurelösung ein möglichst dünnwandiges Reagensröhrchen anwende, indem nur ein solches den beim Eingiessen stattfindenden Temperaturwechsel erträgt.

---

8) *Glasventil.*

Von Prof. Dr. v. Babo.

Ein bei der von Bunsen angegebenen vortrefflichen Jodbestimmung sehr brauchbares Ventil aus Glas, welches das Kautschukventil an Dauer, das von Bunsen angegebene Glasventil an Bequemlichkeit in der Anwendung übertreffen dürfte, stellt man sich leicht in folgender Weise

dar. Man verengt eine 4—5 Millimeter weite Glasröhre von 0,3 Meter etwa 5 Centim. vom einen Ende entfernt vor der Lampe zu einer Weite von 1 Millim. und schleift die Verengerung mittelst eines Kupferdrahtes und Smirgel flach conisch aus.

Nun schleift man in dieselbe ein kleines conisch endendes Glasstäbchen vollkommen luftdicht ein, wobei man darauf achtet, dass es mit grösster Leichtigkeit aus der Verengerung gezogen werden kann.

Man schneidet das abgeschliffene Ende 1 Centim. lang ab und lässt es in die Röhre fallen. Darauf erweicht man die Röhre 1 Centim. weit von ihrem Ende und drückt sie mittelst einer Zange flach, so dass das Glasstäbchen nicht herausfallen kann und das Ventil ist fertig.

Die Röhre erhält an ihrem andern Ende, die geeignete Biegung, um mit den Chlorentbindungskölbchen verbunden zu werden. Sehr wünschenswerth wäre es, dass ein geübter Glasbläser solche Ventilröhren in den Handel brächte, da sie auch in anderen Fällen als Sicherheitsventile sehr gute Dienste leisten.

---

9) *Notiz über Fluorescenz.*

Von Dr. L. C. Le Voir in Leyden.

Längst habe ich Gelegenheit gehabt, Fluorescenz zu bemerken bei einigen Substanzen, an welchen man bis jetzt diese Eigenschaft nicht erkannt hat.

Die fluorescirenden Strahlen des Sonnenlichts, erhielt ich am meisten frei von gewöhnlichem Lichte, indem ich dasselbe durch zwei Glasplatten treten liess, wovon die eine augenscheinlich mit Mangan die andere mit Kobalt gefärbt war.

In diesem Licht erschien Platincyankalium hellblau, Platincyanbarium hellgrün, Platincyanmagnesium zinnoberroth. Als ich eine Art festes Schieferöl (Mineral-Schmieröl) in Aether aufgelöst und damit Schriftzüge auf Papier gemacht hatte, so fluorescirten diese fast eben so stark als wenn sie mit schwefelsaurer Chininlösung geschrieben wären. Mit blaulichem Schimmer fluorescirten gemeines Fichtenharz, sowie die Auflösung davon in Kali und in Alkohol. Das Harzöl (d. h. Harztheer) fluorescirt stärker.

Das Ricinusöl und eine Auflösung von Copalharz darin, thut es auch, aber in geringerem Grade.

XXVI.

Ueber das Blut einiger Crustaceen und Mollusken.

Von

Dr. **E. Witting** jun.

Vielfache Untersuchungen, welche ich über die Veränderungen des Blutes und über die Secretionen bei pathologischen Zuständen anstellte, bei denen besonders das Verhältniss der Processe der Ernährung zu denen der Absonderung zur Erscheinung kommt, weil bei der Stockung oder bei der erhöhten Thätigkeit gewisser Funktionen, die Produkte jener auf einer bestimmten mehr niederen oder höheren Umbildungstufe fixirt, entweder in grösserer Menge oder in anderen charakteristischen Formen auftreten als im normalen Lebensprocesse, führten mich im Allgemeinen zu dem Resultate, dass die Rolle des Blutes bei den Ausscheidungsprocessen überhaupt, eine sehr wichtige ist, und ich beschloss, über das Verhältniss des Blutes zu den Ausscheidungsprocessen auch bei einigen niederen animalischen Organismen, welche sich durch letztere besonders auszeichnen, eine Reihe von systematischen Untersuchungen anzustellen. Unter den niederen Thieren mit Verdauung und Blutbildung schienen mir besonders hierfür einige Klassen von Wirbellosen mit ausserordentlich hervortretenden Secretionen, ein geeignetes Material zu liefern, und von diesen wählte ich zunächst einige Arten von Crustaceen und Mollusken zum Gegenstande meiner Untersuchungen, da ich erwarten durfte, hierbei wenigstens in Bezug auf die unorganischen Bestandtheile zu entscheidenden Resultaten zu gelangen. — Wenn solche Untersuchungen für die Physiologie nutzbar sein sollen, so ist deren Ausführung durchaus nicht sehr einfach. Um sich möglichst reines Material zu verschaffen, und um überhaupt eine Uebersicht über die Funktionen der Organe zu erhalten, ist man, bei dem noch nicht hinreichend

bekannten anatomischen Baue mancher dieser Thiere, genöthigt, zunächst mit Messer und Mikroskop Vorarbeiten anzustellen, welche offenbar, weil sie äusserst genau ausgeführt werden müssen, viel Zeit in Anspruch nehmen. Man erhält dann ausserdem in den meisten Fällen nur sehr geringe Mengen von Material für die chemische Untersuchung. Das ist namentlich der Fall bei den Insekten, welche nur ausserordentlich kleine Mengen von reinem Safte liefern; selbst bei den Mollusken bedarf man einer verhältnissmässig grossen Menge von Thieren, um nur wenige Grammen reinen Blutes zu erhalten. Ich wählte zur Untersuchung einige Arten der genannten Klassen, die ich der Lage meines Wohnortes gemäss in ziemlich bedeutender Anzahl lebender Exemplare erhalten konnte, und die, so viel ich weiss, noch nicht Gegenstand solcher Forschungen geworden sind. Ich wählte zunächst aus den Crustaceen den „Flusskrebs: *Astacus fluviatilis*", und aus den Mollusken die „Malermuschel: *Unio pictorum.*" Von diesen Thieren habe ich den Blutsaft, das Fleisch und die Gehäuse untersucht, um aus einem Vergleiche der gewonnenen Resultate das Verhältniss des Blutes zu dem Secretionsprocesse verfolgen zu können. Da die Resultate meiner Untersuchungen nicht unwesentlich, namentlich auch was das physikalische Verhalten des von mir untersuchten Blutes betrifft, von den Beobachtungen differiren, welche Andere bei dem Blute der Ascidien und Cephalopoden gemacht haben, so wird es zweckmässig sein, dass ich meine Methode, reines Material zu gewinnen, zunächst mittheile. Bei dem Krebse erhielt ich das Blut dadurch vollständig rein, dass ich von oben in die Weiche zwischen dem Kopfbruststück (*Cephalothorax*) und der Bedeckung der hinteren Theile des Thieres, mit einer scharfen Lanzette einen Einschnitt machte, diesen Theil dann rasch nach unten drehte, und den sogleich auslaufenden wasserklaren Saft ohne Anwendung jeden Druckes in ein untergestelltes Gefäss auslaufen liess. Es erfordert dieses etwas Uebung, indem man beim Drücken der verwundeten Stellen, oder wenn man mit dem Instrumente benachbarte Theile, namentlich die Leber, treffen sollte, eine Flüssigkeit erhält, welcher

ein gelber Saft oder andere fremdartige Bestandtheile beigemischt sind. Das Thier hatte ich vor dieser Operation mit destillirtem Wasser wohl abgespühlt und dann getrocknet. Bei der Muschel bog ich den dem Schlosse entgegengesetzten 'Unterrand der beiden Schalen vorsichtig mit einer Messerklinge so weit auseinander, (wobei das Thier sich so viel als möglich zurückzog) dass das Thier sich von dem an die Schalen angehefteten Mantel fast vollständig entblösst zeigte: dann machte ich zwischen Mantel und Muskelsubstanz auf beiden Seiten oben an den Anheftungspunkten in die lamellenartigen Respirationsorgane und Blutgefässe vorsichtig Einschnitte, so dass weder die Leber noch die Verdauungsorgane überhaupt verletzt wurden, und fing den sofort ausfliessenden klaren und wasserhellen Saft in untergesetzte Gefässe auf. Man muss bei den Mollusken in solchen schaligen Gehäusen die Vorsicht beobachten, alles Wasser, welches sich sowohl in den bei Berührung des Thieres fest zusammenschliessenden Schalen, als auch mitunter in den zelligen Theilen der Respirationsorgane eingeschlossen befindet, vor der Verwundung zu entfernen, um den herausfliessenden Blutsaft nicht zu verdünnen. Es ist mir dieses recht gut dadurch gelungen, dass ich die vorher gehörig in destillirtem Wasser gereinigten und überall mit einer Spritzflasche abgespülten Muscheln sanft an ihren Schalen zusammendrückte und sie nun vor der Operation längere Zeit hindurch auf dem Hinterrande aufgerichtet und auf Fliesspapier stehen liess, bis sie trocken erschienen und das Papier nicht mehr befeuchtet wurde.

Das sogenannte Blut zeigt folgende Eigenschaften:

A. Bei Astacus fluviatilis.

Beim Ausfliessen farblos, wasserklar und dünnflüssig, von sehr schwach alkalischer Reaction, giebt es mit Essigsäure einen starken Niederschlag, der in mehr Essigsäure löslich ist; ebenfalls bringt Salpetersäure eine starke Fällung hervor; kurze Zeit an der Luft stehend, bildet es eine vollständige Gallerte, welche nach einigen Tagen eine schwache *Fleischfarbe* annimmt, nicht aber sich

dunkler färbt. Beim Einschnitte mit einem scharfen Instrumente fliesst aus dieser Gallerte eine wasserhelle farblose, schwach alkalisch reagirende Flüssigkeit, in welcher die Reactionen auf Eiweiss sehr stark bemerkbar sind. Demnach ist das Blut des Krebses durch dasselbe Verhalten ausgezeichnet, welches das Blut der Wirbelthiere zeigt: es bildet Blutkuchen und Serum, letzteres enthält Eiweiss und ersterer besteht aus einer Substanz, welche sich dem Fibrin im Blute der höheren Thiere ganz ähnlich verhält, denn sie war in salpeterhaltigem Wasser zum Theil bald löslich, diese Lösung ward durch viel Essigsäure gefällt, auch gerinnt sie beim Kochen. In Schwefelsäure war die Gallerte, wie das Fibrin, mit violettrother Farbe in der Wärme löslich. In Wasser und Alkohol war sie unlöslich. Wie das frische Blut an der Luft gelatinirt, so gesteht es auch beim Kochen zur Gallerte. Im Blute des Krebses konnte ich weder Zucker noch Harnsäure auffinden; eine Reaction auf Galle mit Zucker und Schwefelsäure ergab allerdings eine purpurrothe Färbung, allein ich muss dabei erwähnen, dass ich diese Reaction direct mit dem Blut anstellte, wesshalb das Eiweiss dabei von Einfluss gewesen sein kann. Es ist dieses um so mehr zu bemerken, da die Reaction auf Gallenbestandtheile mit rauchender Salpetersäure ohne allen Erfolg blieb.

Zur deutlichern Uebersicht will ich zunächst das entsprechende Verhalten des frischen Blutes der Muschel anführen.

B. Blut der Unio pictorum.

Das frisch herausfliessende Blut war leichtflüssig, zeigte eine stark alkalische Reaction, war völlig klar und von so „äusserst schwachen bläulichem Anfluge", dass dieser weder sofort, noch auch in einem Proberöhrchen, sondern erst auf einem Uhrgläschen über weissem Papiere, und dann beim sehr aufmerksamen Vergleiche mit destillirtem Wasser, mit grosser Mühe gefunden werden konnte. Diese Färbung, wenn man jenen Anflug überhaupt so nennen kann, tritt bei weniger aufmerksamer Beobachtung so wenig hervor, dass man das Blut in der That farblos wie

asser nennen dürfte. An der Luft stehend tritt bei esem Blute auch nach mehreren Tagen durchaus keine ıdere Erscheinung in Betreff der Färbung ein. In dieser eziehung verhält sich dieses Blut also analog dem des rebses, aber das weitere Verhalten zeigt Unterschiede. as Blut der Muschel gerann weder beim Kochen, noch eim längeren Stehen an der Luft, aber sofort nach dem erausfliessen setzten sich aus der klaren Flüssigkeit, die ich allmählich mit einem glänzenden Häutchen überzog, kleine weissgelbliche Flöckchen ab, welche sehr bald bedeutend an Umfang zunahmen, sich consolidirten, und mit blossem Auge betrachtet, zum Theil als compacte Masse, zum Theil als kleine Körnchen, völlig getrennt von der überstehenden Flüssigkeit abgelagert erscheinen. Nach mehreren Tagen schied sich aus dieser nichts mehr aus; sie war dann völlig durchsichtig, klar und farblos; das Gerinnsel hatte eine mehr gelbbraune Farbe angenommen. Unter dem Mikroskope besehen, blieb sofort kein Zweifel, dass dieser Absatz ein dem Fibrin der höhern Thiere ähnlicher Stoff sei. Er stellte sich dar als ein höchst unregelmässiges Gewebe von theils kürzeren, theils etwas längeren, völlig undurchsichtigen, schwarzen feinen Fäserchen, die theils gerade, theils in Windungen nebeneinander laufend, oder sich im Kreise an ihren Endpunkten begegnend, cylindrische, vieleckige oder ganz runde zum Theil geschwärzte Zellen mit scharfen Conturen, zu bilden scheinen, theils ganz unregelmässige in einander verschlungene zahlreiche Figuren vielfacher Gestalt darstellen. Die Figuren ähneln zum Theil so sehr Blutkörperchen und organisirten Zellen, dass man nur bei starker Vergrösserung und bei sehr aufmerksamer Beobachtung sich überzeugt, dass alle diese Figuren aus Zellen nur durch zufällige Verschlingungen der schwarzen Fäserchen entstanden sind. Jedenfalls ist dieses Bild unter dem Mikroskope sehr charakteristisch. — Im Uebrigen verhielt sich dieser Körper gegen salpeterhaltiges Wasser und gegen Schwefelsäure wie die Gallerte des Krebsblutes, namentlich war die Lösung in Schwefelsäure prächtig violett-purpurfarbig. Die über diesem *Absatz stehende* völlig klare und farblose

Flüssigkeit zeigte folgendes Verhalten: Die Reaction war deutlich alkalisch; durch Kochen trübte sie sich stark, ward milchig, und setzte später Gerinnsel ab. Mit Essigsäure konnte bei keiner Verdünnung eine hervortretende Veränderung wahrgenommen werden, die Flüssigkeit blieb unverändert bis auf die Ausscheidung sehr weniger Flöckchen. Dagegen entstand durch Salpetersäure starke Bildung von Flocken und Niederschlag. Mit Sublimat entstand ein starker weisser Niederschlag. Gallustinktur bewirkte ebenfalls eine starke, gelbliche Fällung. — Man kann demnach mit Recht auf einen Eiweissgehalt in dieser Flüssigkeit schliessen, und es erscheint unzweifelhaft, dass auch dieses Blut analoge Bestandtheile, wie sie sich im Blute der Wirbelthiere vorfinden, enthält. Dass das Muschelblut nicht gerinnt wie das Krebsblut, scheint einfach darin seinen Grund zu haben, dass es bedeutend ärmer ist an organischen Bestandtheilen wie jenes, wie sich beim Vergleiche der Zusammensetzung beider, welche ich gleich folgen lassen werde, zeigen wird.

Was die Angaben in manchen zoologischen Lehrbüchern anbetrifft, das Blut der Gliederthiere und der Mollusken sei weissblau, blau, weiss u. s. w., so ergiebt sich aus dem Obigen, das diese Angaben wenigstens keine allgemeine Gültigkeit haben. Die Richtigkeit der Beobachtungen, welche Harless, v. Bibra, H. Müller und Schlossberger bei dem Blute von Ascidien und Cephalapoden gemacht haben, welches einigen dieser Angaben gemäss in den Gefässen farblos, an der Luft blau werden soll, wage ich in Bezug auf die von ihnen untersuchten Arten nicht zu bezweifeln, ohne indess mein Bedenken über generelle Gültigkeit ihrer Angaben zurückzuhalten. Auch muss ich bemerken, dass ich zu ähnlichen Resultaten auch bei dem Blute des Krebses gelangte, wenn ich dasselbe nicht völlig rein, sondern durch Zusammenpressen des verwundeten Thieres gewonnen hatte. Dieser Saft war dann deutlich untermischt mit fremdartigen Partikelchen, vielleicht der Leber, hauptsächlich aber wohl mit Theilchen von Farbstoff, den ich, wie ich später näher beschreiben werde, in zwei verschiedenen Modificationen unter-

halb der höckerigen Schale abgelagert fand. Dieses so gewonnene unreine Blut wurde sehr bald an der Luft dunkel, und beim Erwärmen zum Kochpunkte nahm es die Farbe der Tinte an. Auch scheint mir das Alter des Thieres nicht ganz ohne Einfluss auf das Verhalten und auf das Aeussere des Blutes zu sein. Auch bei der Muschel erhielt ich, nachdem das beschriebene klare Blut abgeflossen, später einen weisslichen dickflüssigen Saft, welcher aus den verwundeten Theilen des Thieres allmählich ausfliesst. Allein ich kann diese Flüssigkeit nicht für Blut ansehen, sondern muss sie für andere Säftemassen des Thieres, für Schleim, für Bestandtheile der Leber etc. halten. Wenn man überhaupt erwägt, dass unter die Secretionsprodukte der genannten Thierklassen auch gewisse Pigmente gehören, so kann man vermuthen, dass manche Beobachtungen über die Färbung des Blutes darauf beruhen, dass denselben nicht ein ganz reines Material zu Grunde gelegen hat.

Den Farbstoff der Krebse betreffend, so fand ich ihn bei den Thieren mit älterer Schale, zwischen dieser und einer dünnen Membran an den höckerigen inneren Theilen der Schale abgelagert, und zwar von grünlich-blauer, stellenweis von rother Farbe. Die ganze Schale scheint damit ziemlich gleichmässig imprägnirt zu sein, denn die Farbe des lebenden Krebses gleicht dem grünlichen Farbstoffe. Diese Ablagerung des Farbstoffes an den inneren Theilen der Schale erkennt man beim Uebergiessen derselben mit Ammoniak, wodurch sie prächtig purpurroth gefärbt wird. Bei den Krebsen mit noch sehr zarter häutiger Schale, konnte diese völlig vom Fleische abgelöst werden; zwischen der Schale und dem Fleische, über letzterem ausgebreitet, befand sich eine zarte Haut, welche sich ablösen liess, und an welcher unterhalb sich der blaue Farbstoff abgelaget hatte, oberhalb der Haut aber ein solcher, welcher sehr ähnlich der braun-grünen Schale war. Der blaue Farbstoff löste sich im Wasser nur spurweise; in Alkohol löste er sich, Anfangs bläulich, dann bald roth werdend; mit Aetzammoniak wird er prächtig carmoisinroth, mit Essigsäure ziegelroth; Chlor scheint

ihn wenig zu verändern, er wurde durch Chlorwasse
lenweis ziegelroth. Schwefelwasserstoff blieb ebenfall
Wirkung auf den durch Ammoniak gerötheten Farl
Wurde der Farbstoff mit Wasser gekocht, so ward e
und dann durch kohlensaures Natron wenig verä
wogegen derselbe gleich Anfangs damit kalt beh
eine prächtig purpurrothe Färbung zeigte, die bei
satz von Salzsäure fast ganz, durch Salpetersäure
verschwand. Dieses Verhalten sowie der Umstand
sämmtliche Krebsschalen an der Luft sehr bald eine
Färbung annahmen, lässt mich vermuthen, dass der
grüne Farbstoff die ursprüngliche Form des Farbst
Krebse ist, welcher dann unter Umständen sich e
blauer und unter anderen Einflüssen dann weiter als
Farbstoff zeigt, so dass also diese letztere Modi
aus der blauen hervorgegangen sein mag. — In de
des Krebses, welche sehr ausgebildet ist, sowie i
Verdauungsorganen überhaupt, fand ich weder Zucke
Galle, dagegen erhebliche Mengen von Fett.

Ich will nun zunächst die Resultate folgen
welche ich bei der Untersuchung des Krebsblutes
bei der Bereitung und Untersuchung der Asche,
ich nach den von mir früher schon beschriebenen Met

Blut des Flusskrebses (*Astacus fluviatilis.*)

In **100** Theilen fand ich:

Wasser	90,89
Salze	1,55
Organ. Substanz	7,56
	100,00

Die Untersuchung der Asche ergab mir folgende Res

A. Wässrige Lösung.

Reaction alkalisch; durch Zusatz von Salpete
keine Entwicklung von Kohlensäure:

In **100** Theilen waren enthalten:

Chlornatrium	69,06
Kali	16,83
Natron	6,18
Kalkerde	1,37
Phosphorsäure	0,70
Schwefelsäure	5,15
Kieselsäure	0.70
	99,99

Hieraus lassen sich folgende Salze bilden:

$\dot{N}a\bar{C}l$	69,06
$\dot{C}a\ddot{\bar{S}}$	3,32
$\dot{N}a\ddot{\bar{S}}$	5,67
$\dot{N}a_3\ddot{\bar{P}}$	1,60
$\dot{K}_3\ddot{S}i$	2,84
$\dot{K}$	14,69
$\dot{N}a$	2,81
	99,99

B. Salpetersaure Lösung.

Beim Uebergiessen der Säure starke Entwicklung von Kohlensäure. Ungelöst blieben Spuren von Kohle.

Ich fand in 100 Theilen der durch die Säure gelösten Bestandtheile:

Kalkerde	40,90	
Magnesia	7,27	
Kupferoxyd	6,36	
Kalkerde	16,36	Durch Ammoniak aus der sauren Lösung gefällt.
Magnesia	0,94	
Kupferoxyd	2,72	
Eisenoxyd	7,27	
Manganoxydul	Spur.	
Phosphorsäure	18,18	
	100,00	

Die Phosphorsäure reicht aus, um mit den durch Ammoniak gefällten Erden und mit einem Theile des Eisenoxyds dreibasische phosphorsaure Verbindungen zu bilden; da sich nicht genau bestimmen lässt, in welcher Verbindungsweise das Kupferoxyd vorhanden war, so kann der durch Ammoniak gefällte Niederschlag folgende Formel erhalten:

$$\dot{C}a_3\ddot{\bar{P}} + \dot{M}g_3\ddot{\bar{P}} + \ddot{\bar{F}}e\ddot{\bar{P}} + \ddot{\bar{F}}e + \dot{C}u.$$

Das Verhältniss der Lösungen war folgendes:

Durch Wasser wurden aus 100 Th. der Asche gelöst	= 72,56 Th.
Durch Salpetersäure „ „ „ „	= 27,44 „
	100,00

Sämmtliche Bestandtheile auf 100 Theile Asche berechnet ergeben folgende Zusammensetzung:

Chlornatrium	50,10
Kali	12,21
Natron	4,48
Kalkerde	16,70
Magnesia	2,25
Kupferoxyd	2,49
Eisenoxyd	1,99
Manganoxydul	Spuren
Phosphorsäure	5,48
Schwefelsäure	3,73
Kieselsäure	0,50
	99,93

Einige der Verbindungen auf 100 Theile der berechnet, ergeben folgende Verhältnisse:

$\dot{N}a\ddot{S}$	4,11
$\dot{N}a_3\ddot{P}$	1,16
$\dot{C}a\ddot{S}$	2,40
$\dot{C}a\ddot{P}$	8,33
$\dot{M}g_3\ddot{P}$	0,56
$\ddot{F}e\ddot{P}$	1,76
$\dot{K}\ddot{S}i$	2,05

Zunächst ist bei diesen Resultaten der Kupfer bemerkenswerth. Ungeachtet in neuerer Zeit eifri Ansicht verfochten ist, dass Kupfer als normaler Be theil im menschlichen Organismus enthalten sei, un gleich man diesen Körper auch in mehreren Thiere *Conger vulg.*, *Cancer pagurus*, *Heledona*, *Acanthias*, in S und *Octopus*-Blut, und in *Helix pomatia* gefunden will, so konnte ich dennoch einen starken Zweifel die Gültigkeit dieser Beobachtungen für allgemeine normale Zustände nicht unterdrücken, einmal, we physiologische Bedeutung dieses Körpers nicht einzu ist und die Erklärung *Deschamp's*, welcher für diese hältnisse den Kupfergehalt der Sedimentformation Anspruch nimmt, nicht ausreichen möchte, und weil es allerdings nicht ganz unmöglich schien, dass einen unglücklichen Zufall die Beobachtung auch de verlässigsten Forschers einmal getrübt sein könnte. so aufmerksamer bin ich deshalb bei der Bestim dieses Körpers verfahren, und da ich bei völlig k freien Reagentien und bei Ausschluss aller kupferne parate und auch bei übereinstimmenden mehrmaliger suchen das obige Resultat erhielt, so bin ich sicher

zeugt, dass in dem Blute des Flusskrebses Kupfer enthalten ist. In welcher Verbindung lässt sich nicht wohl bestimmen, da ich es in der salpetersauren Lösung der Asche, sowohl in dem Filtrate von dem durch überschüssiges Ammoniak entstandenem Niederschlage in so bedeutender Menge vorfand, dass es dasselbe blau färbte, als auch in diesem Niederschlage selbst. Uebrigens mache ich darauf aufmerksam, dass ich neben dem Kupfer nicht ganz geringe Mengen von Eisen gefunden habe, so wie ich denn auch kaum glauben möchte, dass dieser Körper in irgend einem Organismus gänzlich fehlen sollte. Bei einem Vergleiche der unorganischen Bestandtheile dieses Blutes mit denen des Blutes der Wirbelthiere, fällt vor Allem der bei beiden ziemlich gleich hohe Gehalt an Chlornatrium auf. Es scheint also diese Verbindung auch bei der Blutbildung der niederen Thiere dieselbe bedeutende Rolle zu spielen, wie bei den höheren. Dagegen finden sich bedeutende Unterschiede in Betreff der phosphorsauren Alkalien und des Eisens, welche im Blute des Flusskrebses in viel geringerer, und dann der Erden, welche darin in grösserer Menge als im Blute der Wirbelthiere vorkommen. Die grosse Menge der Erden wird offenbar verwendet zur Bildung des Panzers des Krebses. Die verhältnissmässig bedeutende Menge Kali, welche ich in diesem Blute fand, beweist, dass es auch im Blute wirbelloser Thiere stark vertreten ist, welches bemerkenswerth, da dieser Körper nach der Angabe Schlossberger's bei einigen Cephalopoden fast völlig fehlen soll. Wenn man die Blutkuchenbildung beim Krebsblute berücksichtigt, welche im Blute der von Schlossberger untersuchten Cephalopoden nicht stattfinden soll, so ist jener Unterschied wohl erklärlich. — Ausserdem enthält das Blut des Flusskrebses im Allgemeinen geringere Mengen an organischen Bestandtheilen und bei weitem mehr unorganische Verbindungen, als das Blut der höheren Thiere.

Im Folgenden werde ich die Resultate mittheilen, welche ich bei der Untersuchung des Fleisches und der Schalen des Krebses, sowie des Blutes, des Fleisches und der Schalen der *Muschel* erhalten habe. Erwähnen will

ich nur im Voraus, dass ich auch im Fleische des Fluss-Krebses wie in dessen Blute eine geringe Menge phosphorsaurer Alkalien fand, an welchem Bestandtheile das Fleisch der höheren Thiere bekanntlich sehr reich ist.

XXVII.
Beiträge zur Pflanzenchemie.

Von
Dr. **E. Witting**, jun.

Im vergangenen Jahre habe ich in Nr. 19 und 20 dieses Journal's eine Anzahl Analysen von Pflanzenaschen veröffentlicht, welche ich in der Absicht anstellte, durch eine Vergleichung der unorganischen Bestandtheile von verschiedenen Pflanzen, welche sämmtlich unter den nämlichen, für sie besonders günstigen, aber natürlichen Verhältnissen vorkommen, über die Frage einiges Licht zu verbreiten, ob der botanische und physikalische Unterschied der Pflanzen-Species-Arten und Familien auch verbunden sei mit einer charakteristischen qualitativen oder quantitativen chemischen Differenz ihrer unorganischen Elemente. Im Verfolge dieser Untersuchungen habe ich nun eine Anzahl Seegewächse aus der Nordsee analysirt, welche ich selbst, um ein gutes und reines Material zu erhalten, an den Küsten daselbst und namentlich bei Helgoland sammelte. Bei diesen Vegetationsverhältnissen kann kein Zweifel darüber Raum finden, ob allen diesen Pflanzen auch wohl dieselben Bedingungen zu ihrer Entwickelung geboten seien; es kann das Bedenken nicht aufkommen, ob nicht vielleicht das Element, indem sie sich entwickelten, durch ungleichartige Mischung seiner Bestandtheile, durch verschiedene physikalische Einflüsse etc. eine nicht charakteristische und nicht specifische Differenz in der Zusammensetzung der Aschenbestandtheile dieser Pflanzen veranlasst haben könnte. Dieser Einwand, welcher schon in den früher von mir abgehandelten Fällen als unbegründet zurückgewiesen werden konnte, würde hier keiner Widerlegung

werth sein. Das muss vielmehr hier als ganz unzweifelhaft erscheinen, dass die „Differenzen" in der Zusammensetzung dieser Pflanzenaschen, charackteristische und eben durch die Verschiedenheit der Pflanzen-Species bedingte sind. Dieser Satz wird bei den völlig gleichmässigen Verhältnissen, unter denen sich alle diese Pflanzen befinden, auch durch das Bedenken nicht berührt, ob aber auch die Bestandtheile der Asche einer Pflanzen-Species gerade die ihr eigenthümlichen, für ihre Organisation unentbehrlichen sind, und ob nicht vielmehr gerade bei der hier in Rede stehenden Verhältnisse, die Pflanze Elementen aufgenommen haben könnte, welche für ihre Organisation unwesentlich sind. Dieses Bedenken, so gerechtfertigt es auch besonders den Anhängern der Ansicht, dass die Pflanzen alle ihnen in Lösung gebotenen Bestandtheile ohne Unterschied mechanisch aufsaugen, erscheinen mag, ist bei der hier in Rede stehenden Frage völlig unwesentlich, eben weil ja die Entwickelung aller dieser Seepflanzen ganz denselben Bedingungen unterworfen ist, und deshalb eine Differenz in der Zusammensetzung ihrer unorganischen Bestandtheile, um so mehr einer specifischen Verschiedenheit ihrer eigenthümlichen Organisation zugeschrieben werden muss. Ausserdem aber kann erst nach einer Vergleichung der Bestandtheile des Seewassers mit den unorganischen Elementen einer jeden Pflanzenart, jenes Bedenken näher ins Auge gefasst werden, und soll dann auch nach Mittheilung aller von mir gewonnenen Resultate, Berücksichtigung finden.

Es ist aber eine andere Frage, die vor Allem ihre Erledigung finden muss, nämlich die: „sind auch alle in der Asche der Pflanzen gefundenen Bestandtheile sämmtlich in qualitativer und quantitativer Beziehung in den lebenden Pflanzen enthalten gewesen, und sind sie frei von allen den Pflanzen mechanisch anhängenden Theilen?" Diese Frage war es besonders, welche mich zu der Untersuchung der Seepflanzen veranlasste, da ich nach einigen vergleichenden Versuchen zu der Ansicht kommen musste, dass sie bei allen mir bekannten früheren Analysen von Seegewächsen nicht gehörig berücksichtigt war, und dass diese daher, ungeachtet ihres technischen Werthes, und

so anerkennenswerth sie auch sonst sein mögen, in physiologischer Beziehung von nur geringer Bedeutung sind. In letzterer Rücksicht ist es durchaus nothwendig, eine reine Asche zu den Analysen anzuwenden, welche frei ist von allen Theilen, welche vor der Verbrennung, der Pflanze mechanisch anhingen, und diese Vorsicht scheint von den früheren Chemikern nicht ganz beobachtet zu sein. Es ist allerdings kaum möglich, Fehlerquellen hierbei zu vermeiden, allein für den vorliegenden Zweck bleibt unbedenklich nur ein Weg einzuschlagen, und bei Verfolgung desselben gelangt man zu Resultaten, welche wenigstens für physiologische Schlüsse so sicher sind, als es den Umständen nach möglich ist.

Wenn man die grösseren Seepflanzen, namentlich diejenigen mit blattartigem Thallus, wie man ihn bei den Fucoideen findet, aus der See nimmt, so trocknen sie bald an der Luft zu einer oft lederartigen Masse ein, und es ist klar, dass nicht unbedeutende Mengen von Seewasser, welche der Oberfläche der Pflanzen mechanisch anhingen, nach der Verdunstung ihre Rückstände der Pflanzensubstanz hinterlassen haben. Würde man ohne Weiteres eine solche Pflanze einäschern, so würde die Asche offenbar neben den eigenthümlichen unorganischen Bestandtheilen der Pflanze, auch je nach den Umständen wechselnde Mengen von Seewasser-Salzen enthalten. Diesem Umstande lässt sich nun durch Abspülen der Pflanze in destillirtem Wasser vorbeugen, obgleich bei diesem Verfahren anderseits die Gefahr eintritt, dass von den löslichen Pflanzenbestandtheilen eine unbestimmte Menge aufgelöst und der Untersuchung entzogen wird. Dieser Verlust betrifft besonders auch die in Wasser leicht lösliche schleimige Substanz dieser Pflanzen. Und demungeachtet bleibt kein anderer Weg übrig, wenn man Resultate erhalten will, welche für physiologische Folgerungen brauchbar sein sollen. Denn man erhält doch wenigstens eine Asche, deren Bestandtheile sämmtlich qualitativ wie quantitativ der Pflanzensubstanz ursprünglich angehörten, und wenn jenes Verfahren vorsichtig angewendet wird, so glaube ich *ausserdem, dass* der Verlust an unorganischen Bestand-

theilen, welche mit der Pflanzensubstanz ursprünglich verbunden waren, nicht bedeutend und wesentlich ist. Ich bin zu dieser Ansicht durch Versuche gelangt, welche ich zu diesem Zwecke anstellte. Eine nicht vorher mit destillirtem Wasser gereinigte Pflanze, und eine darin gewaschene differirten in ihren Aschenbestandtheilen hauptsächlich bezüglich derjenigen Verbindungen, welche vorzugsweise im Seewasser vorherrschend sind. Es sind vorzugsweise die Mengen der Chlorverbindungen, welche hierbei wesentlich differiren. Wie sehr bedeutende Unterschiede diese unter den genannten verschiedenen Umständen bedingen können, will ich an einem Beispiele beweisen:

In **100** Theilen der Asche von *Fucus sacharinus* fand ich, wenn ich die Pflanze nur durch Abspülen in der See von äusseren Unreinigkeiten befreit hatte:

Jod = **1,51**
Chlor = **30,11**

Hatte ich indess einen anderen Theil derselben Pflanze so lange in destillirtem Wasser abgespült, bis das abfliessende Wasser keine Reaction auf Chlorverbindungen mehr zeigte, so fand ich in **100** Theilen dieser Asche von dieser Pflanze:

Jod = **0,71**
Chlor = **0,41**

Dieser Unterschied ist ausserordentlich gross, und da die Pflanze nur durch eine äusserst vorsichtige äusserliche Behandlung mit destillirtem Wasser, wie ich sie gleich beschreiben werde, gereinigt war, so muss in der That angenommen werden, dass von den wesentlichen Bestandtheilen der Pflanze dabei nur sehr geringe Mengen ausgewaschen wurden. Es blieb mir demnach kein Bedenken, für den vorliegenden Zweck die Pflanzen vor der Einäscherung von ihren fremdartigen Bestandtheilen zu befreien, und ich verfuhr dabei so, dass ich die Pflanzen in ein tiefes und grosses, mit destillirtem Wasser ganz gefülltes Gefäss von Steingut vorsichtig ihrer ganzen Länge nach eintauchte, sie rasch wieder herauszog, das Wasser abfliessen liess, und dieses Verfahren so oft wiederholte, als die abfliessenden Tropfen mit salpetersauren Silberoxyd noch auf Chlor reagirten. War dieses nicht mehr der Fall,

so trocknete ich die Pflanzen durch Aufhängen an e
Seile u. dergl. an der Luft, und dann ganz im Luftl
Bei der Einäscherung und bei der Untersuchung der A
überhaupt, verfuhr ich nach dem früher schon von
beschriebenem Verfahren. Bemerken will ich noch,
ich möglichst unverletzte Pflanzen zur Analyse verwa
um bei der vorbereitenden Operation wo möglich
physikalischen störenden Einflüsse abzuhalten.

Es schien mir bei diesen Untersuchungen sehr wic
auch die Zusammensetzung der organischen Pflan
substanz und deren Verhältniss zu den unorganis
Bestandtheilen zu studiren. Keine Umstände möc
günstiger sein, dieses unter „natürlichen" Verhältnisse
erforschen, als die, welche sich bei den verschiede
Species von Pflanzenarten zeigen, welche in demse
Medio sich entwickelten. Wenn man demungeachtet
Allgemeinen zu unbefriedigenden Resultaten gelangt
liegt der Grund in der Unzulänglichkeit der analytis
Methoden und der bis jetzt noch uns zu Gebote ste
den chemischen Agentien den indifferenten Pflanzenst
gegenüber, die bei solchen Untersuchungen auftr
Man ist hierin kaum weiter gelangt, als nur bestin
Gruppen von Körpern zu unterscheiden, und man vers
in den meisten Fällen umsonst die Trennung der einze
Glieder. Dieser chemische Indifferentismus der organis
Gebilde im Allgemeinen, ich meine derjenigen, welch
dem vegetativen oder animalischen Lebensprozesse
mittelbar Theil nehmen, liegt in dem Begriffe der Le
Aeusserung überhaupt, welche einen rein chemis
Charakter, wenigstens einen stabilen, der Körper, an d
sie sich bethätigt, nicht aufkommen lässt. Derselb
scheint erst wieder in den Endpunkten der Le
thätigkeit, in denen die chemische Kraft über die
ganische siegt, und an solchen Gebilden, welche als
tauglich vom Organismus ausgestossen werden. Wie
daher die sogenannten „Extractivstoffe" z. B. des B
u. s. w. nur mit geringem Erfolge bis jetzt trennen
chemisch charakterisiren konnte, so ist dieses eb
schwierig bei dem Zelleninhalte der Pflanzen, und bei

Pflanzensubstanz selbst. Es ist zu vermuthen, dass darin eine kleine Reihe von verschiedenen Stoffen und Verbindungen enthalten ist, aber der Uebergang von einer zur anderen ist so unmerklich, und der Unterschied durch die fortwährenden Metamorphosen im Lebensprozesse wahrscheinlich so verwischt, dass wir wohl nur die Anfangs- und Endglieder chemisch zu trennen vermögen. Es würde gewiss für die Physiologie von der höchsten Wichtigkeit sein, das gegenseitige Verhalten derjenigen vegetabilischen oder animalischen Stoffe, deren Isolirung bis jetzt gelang, unter gewissen Verhältnissen zu studiren; aber es wäre dieses auch eine Arbeit, welche bei dem immerhin zweifelhaften Erfolge eine seltene Ausdauer in Anspruch nehmen würde.

Es kam mir in den vorliegenden Fällen besonders nur darauf an, zu ermitteln, ob bei den verschiedenen Pflanzen-Species auch eine hervorstechende chemische Differenz in dem Verhalten der organischen Bestandtheile sich zeige, das etwa in einem gewissen Zusammenhange mit der Differenz in der Zusammensetzung der Asche stehe. Wäre es möglich, hierbei auch nur annährend sichere quantitative Bestimmungen der hierbei auftretenden organischen Körper vorzunehmen, so würden diese Resultate in dieser Beziehung gewiss befriedigender ausgefallen sein, als sie jetzt vielleicht erscheinen mögen. Allein dem ungeachtet mag ich ihnen in Anbetracht der von mir darauf verwandten Mühe und Zeit eine kurze Anführung nicht versagen.

Ich gehe jetzt über zu der Beschreibung der Resultate, welche ich bei der Untersuchung der Seepflanzen erhalten habe. Ich wählte von letzteren besonders diejenigen aus, von denen mir noch keine Analyse bekannt ist. Bei der Natur der hier auftretenden Körper ist es unvermeidlich, genau den Gang der Untersuchung bei den organischen Körpern anzuführen, um das Urtheil über die Folgerungen aus den nicht immer unzweifelhaften Resultaten, frei zu halten.

V. Algae: Fucoideae.

9) Fucus sacharinus. Linné.

Zuckertang.

Der Querschnitt aus einem Theile des Thallus zeigte mir unter dem Mikroskope ein inneres Mark, welches an den äusseren Grenzen von einer lederartigen Haut eingeschlossen wird. Wenn man die Pflanzensubstanz mit Alkohol behandelt hat, so kann man diese oberste Haut leicht ablösen, und diese zeigt dann unter dem Mikroskope deutlich getrennte viereckige Zellen, jede mit 4 schwarzen Punkten. In der von dieser Haut eingeschlossenen weichen Substanz unterscheidet man in der Mitte lange röhrenförmige (den Zellen der Leinwandfaser ähnliche) unter einander verwickelte Zellen, welche beiderseitig von vieleckigen Zellen eingeschlossen werden, welche zum Theil deutlich 6 Seiten zeigen.

Die Pflanze erscheint im Wasser gallertartig durchsichtig. Ausserhalb des Wassers erscheint beim Trocknen eine weisse Kruste auf der Oberfläche. Dieselbe lässt sich leicht ablösen, und löst sich bis auf geringe Reste von Staub etc. vollständig in siedendem Alkohol auf. Beim Erkalten der filtrirten Lösung scheiden sich strahlenförmige, nadelartige, weisse Massen in krystallinischen Krusten aus, die sich bei näherer Prüfung als *Mannit* auswiesen. Andere charakteristische Substanzen konnte ich in diesem weissen Ueberzuge nicht finden; derselbe war frei von unorganischen Salzen.

Die organische Substanz der Pflanzen untersuchte ich auf folgende Weise:

Ein Theil der Pflanze wurde mit destillirtem Wasser bei 60 bis 100° C. ausgezogen, und zwar 3mal hintereinander. Der Auszug war gelb gefärbt und schleimig, gestand aber auch nicht in sehr concentrirtem Zustand zu Gallert. Alkohol, Salzsäure, Ammoniak, Ferridcyankalium, Palladiumsalze, Quecksilberchlorid, Gallustinktur und wässerige Jodlösung blieben ohne Einfluss auf diese schleimige Lösung, dagegen ward sie durch essigsaures Bleioxyd in starken Flocken gefällt, welche auch in über-

ssiger Essigsäure beim Kochen unlöslich blieben. etersaures Silberoxyd brachte einen Niederschlag her- schwefelsaures Eisenoxydul einen geringen flockigen erschlag, ebenso wurden durch Salpetersäure weisse chen gefällt ohne Farbenveränderung. Ueberschuss mmoniak löste die Flöckchen ohne andere bemer- verthe Erscheinung auf. Schwefelsäure fällte gleich- Flocken, bringt übrigens auch bei längerem Kochen andere Erscheinung hervor. Die mit Schwefelsäure idelte Lösung gab Reactionen auf Zucker, während sich bei der ursprünglichen Lösung nicht zeigten. dem Mikroskope zeigte diese durchaus keine cha- ristische Form, überhaupt keine organisirte Zellenbil- Dasselbe gilt von der im Wasserbade abgedampften erigen Lösung. Sie zeigte sich bei 100° völlig ein- cknet, als eine gelbbraune, elastische, hornartige Sub- , deren Untersuchung folgende Resultate ergab:

) Ihre Asche enthielt in der wässerigen Lösung kein (vergleicht man hiermit die Resultate bei Behandlung ganzen Pflanze mit Wasser, so scheint es fast, als das Jod nicht als ein sehr lösliches Salz in der ze enthalten ist, obgleich ich bei der Berechnung der lnen Bestandtheile, welche ich in der Asche der ze gefunden habe, zu Salzen, das Jod nur als Jod- n aufführen kann.) Spuren von Chlor, bedeutendere en von schwefelsauren Verbindungen und auch phos- aure Salze. In der sauren Lösung der Asche dieser trockneten Substanz erschienen Spuren von phosphor- n alkalischen Erden und von Eisen.

) In kaltem und kochendem Alkohol von 90° Stärke sie völlig unverändert; in verdünntem Spiritus von tärke löste sie sich zwar nicht beim Kochen, theilte ıber in kleine aufgequollene Partikeln, welche in der imig werdenden Flüssigkeit suspendirt wurden.

) Die Substanz zeigte nur Spuren von Stickstoff, ıe wahrscheinlich von sehr geringen Mengen beige- ıten Eiweisses herrühren.

) In Salpetersäure war sie ohne bemerkenswerthe ıeinung, *ohne Brausen* etc. völlig löslich. Die Lösung

war schwach gelblich, lässt kein Pulver (also keine Schleimsäure) fallen; ich befreite die Lösung auf dem Wasserbade fast völlig von überschüssiger Salpetersäure, verdünnte sie durch Wasserzusatz und stellte folgende Versuche an:

a. Chlorbaryum gab einen in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag.

b. Chlorcalcium erzeugte erst bei Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag.

c. Salpetersaures Silberoxyd ohne Einfluss; dagegen schied sich

d. mit salpetersauren Silberoxyd bei Zusatz von Ammoniak beim Kochen metallisches Silber als Spiegel aus.

e. Salpetersaures Quecksilberoxydul bewirkte einen starken weissen Niederschlag.

f. Kupferoxyd wurde mit grüner Farbe gelöst, aus der filtrirten Lösung schieden sich grüne Flocken aus.

Diese Versuche, namentlich die Prüfung auf Schleimsäure, stellte ich wiederholt mit verhältnissmässig grossen Mengen der Substanz an. Bei einer Wiederholung mit sehr grossen Mengen glaubte ich Spuren von Schleimsäure zu erkennen, welche aber wahrscheinlich aus der in Rede stehenden Substanz als solcher gebildet sein wird.

5) In Kali löste sich die Substanz mit braunrother Farbe auf. Die filtrirte Lösung ward mit Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure neutralisirt, ohne dass sich dabei eine bemerkenswerthe Erscheinung zeigte. Durch die beiden ersten Säuren wurden allerdings Spuren von einem flockigen Niederschlage gefällt, die indess zu der Menge der aufgelösten Substanz in einem solchen Missverhältnisse standen, dass sie nur von kleinen Mengen zufällig aufgelösten Eiweisses herrühren konnten.

Ueberhaupt gelangt man erst durch wiederholte Versuche an verschiedenen und grösseren Mengen dieser Substanzen dahin, die wesentlichen Erscheinungen von den unwesentlichen zu unterscheiden. Ich bin durch meine Versuche zu der Ansicht gelangt, dass es bis jetzt kaum möglich sein dürfte, die hier in Rede kommenden Substanzen so rein darzustellen, um damit eine Elementar-Analyse, welche zuverlässige Folgerungen zulässt, vor-

nehmen zu können. Aus diesem Grunde habe ich dieselbe auch bis jetzt unterlassen, zumal da die sonst üblichen Darstellungsweisen solcher Stoffe, mir viel zu wenig ihrer leichten Umänderung durch einigermassen energische Agentien Rechnung zu tragen scheinen.

6) Die Prüfung auf Stärkmehl blieb ohne Resultate; auch dann, wenn die Substanz mit Schwefelsäure und Jodzink behandelt wurde, zeigte sich keine Reaction.

Aus dem angeführten Verhalten der durch Wasser aus *Fucus sacharinus* erhaltenen scheimigen Substanz, scheint Alles berücksichtigt, Folgendes gefolgert werden zu können: Die Substanz ist stickstofffrei; Stärke ist nicht zugegen; aus der Abwesenheit der Schleimsäure und der Oxalsäure und aus der Bildung der Zuckersäure bei der Behandlung mit Salpetersäure ergiebt sich, dass der Schleim des *Fucus sacharinus* verschieden ist vom Gummi und dem sogenannten „Pflanzenschleim", und dass wahrscheinlich Dextrin zugegen ist. Die Anwesenheit von Pectinkörpern ist nicht wahrscheinlich.

Ob und in wieweit in der wässrigen schleimigen Lösung eine eigenthümliche Substanz, vielleicht ein besonderer Schleim oder dergleichen auftritt, wage ich noch nicht zu entscheiden.

Den von Wasser ungelösten Rückstand der Pflanze behandelte ich mit kochendem ätherhaltigen Alkohol. Die Lösung hatte eine schwach grünlich-gelbe Farbe; Zusatz von Wasser bewirkte keine Trübung. Beim Verdunsten verblieb ein geringer Rückstand, welcher einen lebhaft hellgrünen Farbestoff untermischt mit einer bräunlichen Substanz zeigte. Dieser Rückstand liess sich wachsartig klebend anfühlen. Der grüne Farbstoff löste sich leicht in Alkohol, die braune Substanz aber selbst nicht bei 65°. Der alkoholische grüne Auszug gab verdunstet einen grünen Rückstand, welcher sich in concentrirter Schwefelsäure rothbraun, in Kali gelbgrün, in Salzsäure gelb löste. In Wasser war er völlig unlöslich. Der von Alkohol ungelöste Rückstand, von der Farbe der ursprünglichen getrockneten Pflanze, wurde zum Theil von Kalilösung ohne Farbeveränderung aufgenommen, und das Gelöste

durch Salzsäure wieder aus dieser Lösung in Flocken gefällt; das vom Kali Ungelöste zeigte eine weiss-bräunliche Farbe, schwärzte sich beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure ohne sich darin zu lösen; beim Verbrennen auf Platinblech verkohlte es ohne charakteristischen Geruch zeigte auch kein charakteristisches Verhalten zu concentrirter Salpetersäure, worin es, auch beim Erhitzen, kaum löslich war.

Aus Allem ging hervor, dass hier zwei verschiedene Farbestoffe, ein brauner und ein grüner auftraten, und ausserdem ein harzartiger Körper, dessen geringe Menge bei einer solchen Pflanze, die in ihrem Medio eines gegen den physikalischen Einfluss des Wassers schützenden Ueberzuges zu bedürfen scheint, sehr bemerkenswerth ist. Das Verhalten des grünen Farbstoffs gegen Schwefelsäure und Salzsäure, ist ein anderes als beim Chlorophyll, welches von diesen Säuren mit lebhaft grüner Farbe gelöst wird. Den von Aether und Alkohol ungelösten Rückstand, behandelte ich im Wasserbade mit kaustischem Kali, worin er sich bis auf ein Geringes löste. Die Lösung hatte die Farbe der ursprünglichen Pflanzensubstanz; sie gerann nicht beim Kochen, auch nicht beim Zusatz von mehr Wasser; durch Zusatz von Alkohol indess entstand sofort ein starker flockiger Niederschlag. Beim Neutralisiren mit Salzsäure wurden Flocken gefällt, welche sich leicht aus der Flüssigkeit absonderten, und dem geronnenen Eiweisse sehr ähnlich waren. Diese Erscheinung trat nicht ein, wenn die Flüssigkeit etwas alkalisch oder ziemlich stark sauer blieb. Essigsäure gab nach der Neutralisation erst später einen pulverigen Niederschlag; Salpetersäure gab auch im Ueberschusse zugesetzt eine starke flockige Fällung. Um den gefällten Körper, der muthmasslich Eiweiss war, näher zu prüfen, neutralisirte ich eine grössere Menge der kalischen Lösung mit Salzsäure, filtrirte den entstandenen Niederschlag ab, wusch ihn vorsichtig mit Wasser aus, (so lange noch Salze zugegen sind, scheint derselbe sich kaum bemerkbar in dem aufgegossenen Wasser zu lösen, bildet aber nach deren Entfernung eine schleimige Flüssigkeit) erwärmte ihn dann mit Wasser,

und erhielt eine schleimige völlig neutrale Lösung, in welcher nicht durch Kochen, wohl aber durch Essigsäure und sofort durch die geringsten Mengen Salpetersäure ein Niederschlag entstand; ebenso entstanden Fällungen durch Alkohol, Kreosot, Quecksilberchlorid, Gallustinktur, salpetersaures Silberoxyd und schwefelsaures Eisenoxydul und durch Cyaneisenkalium. Da ausserdem der aus der kalischen Lösung durch Salzsäure erhaltene Niederschlag, nach dem Trocknen und Glühen mit kohlensaurem Natron, mit Nitroprussidnatrium die schöne charakteristische Reaktion auf Schwefel zeigte, ingleichen mit einem Bleisalze gekocht diesen Körper zu erkennen gab und da jener Niederschlag ferner beim Verbrennen den charakteristischen Geruch der stickstoffhaltigen Substanzen erkennen liess und die beim Verbrennen mit Natronkalk erhaltenen und in Salzsäure geleiteten Dämpfe mit Platinchloridlösung einen unzweifelhaften Gehalt an Stickstoff zeigten: so kann man mit Bestimmtheit sagen, dass jener, durch Kali aus der Pflanze ausgezogene Körper Eiweiss, und zwar anscheinend seiner grössten wenn nicht ganzen Menge nach war.

Der vom Kali ungelöste nur noch geringe Rückstand zeigte sich membranös, und unter dem Mikroskope bestehend aus grösstentheils farblosen durchsichtig langgestreckten Zellen, welche stellenweise zerrissen und in ein dichtes Netz verschlungen waren. An einigen Punkten erschien zwischen diesen Zellen eine gelbe Substanz (inkrustirende Materie?) abgelagert, welche auch durch mehrmalige Behandlung mit Salpetersäure und Aether nicht entfernt werden konnte. Die Reaktion mit Schwefelsäure und Jodzink zeigte (bei einigen Versuchen einige wenige kleine Stellen roth- oder gelbbraun gefärbt, bei anderen Versuchen nicht) über die ganze Substanz hin die schöne blaue Färbung der Cellulose, aus welcher diese Substanz also auch zu bestehen schien. Beiläufig sei bemerkt, dass diese Reaktion bei etwas vorwiegender Schwefelsäure besonders schön hervortritt, jedoch muss man ein Zuviel davon, und namentlich zu concentrirte Lösungen vermeiden.

indem sonst durch ausgeschiedenes Jod Täuschung entstehen kann.

Aus diesen Versuchen ergaben sich also als Bestandtheile der organischen Substanz des *Fucus saccharinus* folgende:

Mannit
Dextrin
Grüner Farbstoff
Brauner „
Ein harziger Körper
Eiweiss
Cellulose

und ein schleimiger Körper, der noch nicht näher charakterisirt werden kann, welcher aber sich weder wie Gummi noch wie sogenannter Pflanzenschleim verhält.

Die Asche der Pflanze betrug in **100** Theilen der lufttrocknen Pflanze **10** Theile, und ich fand darin folgende Bestandtheile:

A. Wässrige Lösung.

In **100** Theilen der durch Wasser gelösten Bestandtheile waren enthalten:

Jodkalium	1,66
Chlornatrium	1,17
Kali	16,68
Natron	28,43
Kalkerde	0,47
Phosphorsäure	0,47
Schwefelsäure	31,72
Kohlensäure	19,27
	99,87

Zu Salzen berechnet:

KJ	1,66
NaCl	1,17
$\dot{C}a\ddot{S}$	1,14
$\dot{K}\ddot{S}$	30,84
$\dot{N}a\ddot{S}$	29,96
$\dot{N}a_2\ddot{P}$	1,07
$\dot{N}a\dot{C}$	25,24
$\dot{C}$	8,79
	99,87

Der vom Wasser ungelöste Rückstand gab beim Zusatz der Salpetersäure eine starke Entwickelung von Kohlensäure zu erkennen. Ein Rückstand verblieb nicht.

Ich fand in 100 Theilen der durch Salpetersäure gelösten Bestandtheile:

B. Saure Lösung.

Kalkerde	34,83	
Magnesia	23,94	
Kohlensäure	31,10	Durch den Verlust berechnet, und zuvor an die vorhergehenden Erden gebunden.
Kalkerde	3,42	Durch Ammoniak gefällt.
Magnesia	1,55	
Eisenoxyd	1,86	
Phosphorsäure	3,11	
	99,81	

Die Phosphorsäure reicht nicht aus, um mit den durch Ammoniak gefällten Basen dreibasische Salze zu bilden; das Eisenoxyd kann nicht als phosphorsaure Verbindung gefällt sein.

Durch Wasser wurden aus 100 Th. der Asche gelöst	56,98 Th.
Durch Salpetersäure wurden aus 100 Th. der Asche gelöst	43,02 „
	100,00 Th.

Sämmtliche Bestandtheile auf 100 Theile Asche berechnet ergeben:

Jodkalium	0,94
Chlornatrium	0,66
Kali	9,50
Natron	16,19
Kalkerde	16,71
Magnesia	10,96
Eisenoxyd	0,80
Phosphorsäure	1,59
Schwefelsäure	18,07
Kohlensäure	24,35
	99,77

Brom konnte ich in dieser Pflanze nicht finden, ungeachtet ich mehrere Versuche dieserhalb mit grossen Mengen Asche anstellte. Wenn wirklich das Nordseewasser nicht unerhebliche Mengen dieses Elementes enthält, so ist der gänzliche Mangel daran bei dieser Pflanze bemerkenswerth. Das Jod bestimmte ich durch salpetersaures Palladiumoxydul; um etwaigen störenden Einflüssen der phosphorsauren und anderer Verbindungen vorzubeugen, behandelte ich die auf dem Wasserbade eingedampfte

wässrige Lösung der Asche so lange mit Alkohol in der Wärme, als dadurch noch etwas aufgenommen wurde, befreite die filtrirte Lösung durch Verdampfen von Alkohol, löste den Rückstand wieder in Wasser, und bestimmte in der Lösung das Jod und Chlor nach den bekannten Methoden. Dieses Verfahren ist ziemlich umständlich, aber sicher, da nach geduldiger Behandlung mit Alkohol, der Rückstand auch keine Spur von Jod- und Chlor-Verbindungen enthält.

Noch muss ich des Umstandes erwähnen, dass einige Analysen von Seepflanzen: Schwefelalkali-Verbindungen aufführen. Ich habe mich durch mehrere Versuche überzeugt, dass es lediglich von dem Grade der Feuchtigkeit oder der Trockenheit, in welchem sich die Pflanze bei der Verkohlung befindet, abhängt, ob in der Asche solche Verbindungen auftreten. Wenn ich nämlich die Pflanze in noch feuchtem Zustande verkohlt hatte, so zeigten sich beim ferneren Verbrennen der Kohle im hohen Grade die charakteristischen Erscheinungen von verbrennendem Schwefel, gerade als würde Schwefelleber bereitet. Der starke Geruch nach Schwefelwasserstoff beim Ansäuren der Asche und andern Reaktionen ergaben dann einen starken Schwefelgehalt. Wenn hingegen die Pflanze vor der Verbrennung sorgfältig getrocknet war, wie ich dieses bei der Bereitung der Asche, welche ich zu meinen Analysen verwandte, that, so zeigte sich kein Gehalt an einer Schwefelverbindung. Die am nächsten liegende Erklärung jener Erscheinung ist die, dass die schwefelsauren Verbindungen in der Pflanze unter dem Einflusse des Wassers und der Kohle reducirt, und anderseits der Schwefelgehalt der Pflanzensubstanz nicht zu Säure oxydirt wurde.

Später werde ich die Mittheilung der Resultate, welche ich ferner bei der Untersuchung dieser Pflanzenfamilie erhielt, fortsetzen.

XXVIII.

Die Bestandtheile des Scammoniums.

Das im Handel vorkommende Scammonium, welches aus dem Milchsaft von *Convolvul. Scamm.*, vielleicht auch von *Periploca Secamone* gewonnen wird, hat Dr. F. Keller (*Ann. d. Chem. u. Pharm. CIV*, 63) einer Untersuchung unterworfen. Die jetzt sehr häufige Verfälschung der Waare erschwert die Reinigung und beeinträchtigt die Ausbeute beträchtlich. Das beste Harz, welches der Verf. erhalten konnte, war sogenanntes Jungfernscammonium, glänzend auf dem Bruch und nach dem Befeuchten mit Wasser matt, zerrieben damit sich emulgirend, grünlich schwarz, von kratzendem Geschmack und in kleinen Dosen stark purgirend; zerrieben entwickelte es einen eigenthümlichen Brodgeruch, in Weingeist und Aether löste es sich fast völlig auf.

Eine braune, mit Chlorophyll verunreinigte Sorte wählte der Verf. zum Material der Analysen und reinigte dieselbe durch wiederholtes Behandeln in kochendem Alkohol nebst frisch geglühter Knochenkohle und Versetzen des Filtrats mit Wasser bis zu eben beginnender Trübung, darauf nochmalige Behandlung mit Knochenkohle. Nach Entfernung des Alkohols und Verdunsten im Wasserbad schied sich ein schwach gelbliches, weich flüssiges und seideglänzendes Harz aus, welches nach mehrfachem Auskochen mit Wasser und Trocknen brüchig wurde und zu einem völlig farblosen Pulver sich zerreiben liess. Dieses bestand, nachdem es über Schwefelsäure vollkommen ausgetrocknet war, aus $C_{76}H_{67}O_{35}$, in 100 Theilen aus:

			Berechnet.
C	56,69	56,67	56,78
H	8,34	8,42	8,34
O	—	—	34,88

Die aufgestellte Formel findet ihre Stütze in den Zersetzungsprodukten des Harzes, denen zufolge es sich der Gruppe der sogenannten Glucoside anreiht.

Wird nämlich das Scammonium mit Barytwasser ge kocht, so löst es sich unter Entwicklung eines aromatische Geruchs klar auf und geht in eine Säure, die *Scammoni säure*, über. Diese ist nicht krystallisirbar und giebt nu mit basisch essigsaurem Bleioxyd ein unlösliches Sal welches mehrmals in verdünnter Essigsäure gelöst un durch die geringst mögliche Menge Ammoniak gefäl als flockiger Niederschlag sich abschied, nach dem Trockne über Schwefelsäure bei 120—130° nichts an Gewicht ver lor und aus $\dot{P}b_4C_{76}H_{64}O_{43}$ bestand. Wenn man auf Grun dieser einzigen Analyse, Schlüsse bauen darf, so ist da Scammonium unter Aufnahme von Sauerstoff und Wasse in eine vierbasige Säure übergegangen $\dot{H}_4C_{76}H_{64}O_{43}$, welch ihrerseits weiterhin als eine gepaarte Verbindung sic darstellt.

Denn wenn die Lösung der Scammoninsäure in Kal mit überschüssiger Schwefelsäure längere Zeit unter Ersat des verdampften Wassers gekocht wird, so scheiden sic auf der Oberfläche Oeltröpfchen aus und der Geruch nac Buttersäure wird merkbar. Das Oel erstarrt beim Er kalten krystallinisch seideglänzend und wird durch Aus waschen mit heissem Wasser gereinigt, es ist eine in Al kohol und Aether lösliche bei 55°—56° C. schmelzbar Säure, die im Wasserbad geschmolzen aus $C_{36}H_{36}O_7$ be steht und vom Verf. *Scammonolsäure* genannt wird. Di Zusammensetzung in 100 Theilen ist:

				Berechnet.
C	70,01	69,74	70,28	70,13
H	11,95	12,03	12,06	11,68
O	—	—	—	18,19

Sie liefert in weingeistiger Lösung mit Baryterde über sättigt, ein neutrales, aus kochend gesättigter alkoholische Lösung talkartig glänzend sich ausscheidendes Salz mi 33,21 p. C. Barytgehalt, welches durch Kochen mit Wasse in ein saures zerfällt.

Die Versuche, um die bei dem Kochen des scammo ninsauren Kalis mit Schwefelsäure gleichzeitig sich bilden den Produkte, nämlich den Zucker und die Buttersäur uantitativ zu bestimmen, ergaben das Resultat, dass

Aeq. Fruchtzucker auf ein Aeq. von 776 des Harzes (nach der obigen Analyse ist das Atomgew. des Harzes 803) und 1 Aeq. Buttersäure auf ein Aeq. von 888 entstanden waren.

Die Schlussfolgerungen des Verf. sind folgende:

Das Scammonium $C_{76}H_{64}O_{32}+3\dot{H}$ liefert durch Alkalien die Glucosidsäure $\dot{H}_4C_{76}H_{64}O_{43}$, welche sich durch Säuren in Scammonolsäure $C_{36}H_{36}O_7$, Zucker und Buttersäure spaltet. Wenn aber diese Spaltungsprodukte von der Formel der Scammoninsäure abgezogen werden, so bleibt noch ein Rest von der Formel der Oxalsäure, welche letztere der Verf. auf keine Art nachzuweisen vermochte. Es sind daher überhaupt die angegebenen Formeln noch der Controle durch anderweitige Zersetzungen gewärtig. Die schematische Veranschaulichung stellt sich nun so:

$$\underbrace{C_{76}H_{68}O_{32}}_{\text{wasserfreies Scammonium.}}+4\dot{H}+11O=\underbrace{C_{76}H_{68}C_{47}}_{\text{Scammoninsäure.}}$$

$$\underbrace{C_{76}H_{68}O_{47}}_{\text{Scammonins.}}=\underbrace{C_{36}H_{36}O_7}_{\text{Scammonols.}},\ \underbrace{2.C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Zucker.}},\ \underbrace{C_8H_8O_4}_{\text{Butters.}}\text{ u. }\underbrace{4.C_2O_3}_{\text{Oxals.}}$$

XXIX.

Ueber die Pimelinsäure und ihre Verbindungen.

Die Säure, deren unten erwähnte Verbindungen Marsh (*Ann. d. Chem. u. Pharm. CIV*, 121) analysirt hat, wurde aus der Oelsäure nach dem bekannten Verfahren gewonnen. Nachdem die Flüssigkeit mehrere Krystallisationen von Korksäure abgesetzt hatte, wurde die Mutterlauge davon stark eingedampft und die ausgeschiedene Krystallmasse zwischen Fliesspapier gepresst. Hierauf löste man sie in Wasser und versetzte die Lösung mit concentrirter kohlensaurer Natronlösung bis zur schwach alkalischen Reaction und dann mit Chlorbaryum. Die vom ausgeschiedenen

korksauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit fällte man durch schwefelsaures Kupferoxyd und den blauen Niederschlag von pimelinsaurem Kupferoxyd zersetzte man durch Schwefelwasserstoff. Die so erhaltene wässerige Lösung lieferte beim Eindampfen Krystalle, deren erster Anschuss wegen etwaiger Korksäure-Beimischung beiseitigt wurde. Die letzten Antheile, als reine Pimelinsäure betrachtet, bildeten sternförmige Aggregate prismatischer Krystalle von saurem Geschmack, 114—115° Schmelzpunkt, ziemlich leicht in kaltem, reichlich in kochendem Wasser löslich, auch leicht in Alkohol und Aether. Die Säure destillirt bei hoher Temperatur, indem sie sich ein wenig bräunt, bei etwa 235°, als ein klares Oel über, welches nadelförmig erstarrt. Bei 100° getrocknet besteht sie aus $C_{14}H_{12}O_8$.

Die Lösung des pimelinsauren Ammoniaks giebt keinen Niederschlag mit Kalk-, Baryt-, Strontian- und Magnesiasalzen, dagegen mit Zink- und Silbersalzen einen weissen, mit Kupfersalzen (mit Ausnahme des essigsauren) einen blauen und wird durch Eisen-, Zinn- und Quecksilbersalze gefällt. Beim Kochen oder längeren Stehen verliert die Lösung Ammoniak.

Das Kupferoxydsalz enthielt 35,2 und 34,25 p. C. Kupferoxyd. Die Formel $\dot{C}u_2C_{14}H_{10}O_6$ verlangt 35,86 p. C.

Das bei 108° getrocknete Silbersalz lieferte 61,15 p. C. Silberoxyd, die Formel $\dot{A}g_2C_{14}H_{10}O_6$ verlangt 62,03 p. C.

Durch Digestion der Säure mit den frisch gefällten kohlensauren Salzen von Baryt, Strontian, Kalk und Magnesia konnten keine neutralen Salze erhalten werden und eine mittelst Barytwasser neutralisirte Pimelinsäurelösung schied beim Abdampfen einen Theil Baryt als kohlensauren ab.

Pimelinsaures Amyloxyd stellte der Verf. durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung der Säure in Fuselöl dar. Nach der Abdestillation des bis 130° Uebergehenden blieb ein dunkelrother Rückstand, der bei 260° zu sieden begann. Bei 180° ging eine dunkelrothe Flüssigkeit über, die mit dem alkoholischen Auszug des schwarzen Retorteninhalts vereinigt und damit rectificirt wurde. Das zwi-

schen 170—200° Aufgefangene war ein ölartiges dunkelrothes Liquidum von durchdringendem, unangenehmen Geruch, löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser und von der Zusammensetzung $(C_{10}H_{11}O)_2\,C_{14}H_{10}O_6$, in 100 Theilen:

			Berechnet.
C	67,82	67,47	67,99
H	10,88	10,92	10,66

Pimelinsaures Aethyloxyd ist eine angenehm nach Früchten riechende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $(C_4H_5O)_2\,C_{14}H_{10}O_6$, die bei 185° zu sieden beginnt, aber sogleich unter Kohlenabscheidung sich zersetzt. Dabei entsteht ein saures Destillat, welches der Formel $(\dot{H}C_4H_5O)\,C_{14}H_{10}O_6$ entspricht. Man erhält den neutralen Aether durch wiederholte Einwirkung von Chlorwasserstoff auf eine alkoholische Pimelinsäurelösung, Entfernung des unter 100° Destillirbaren, Absättigung des Retorteninhalts mit kohlensaurem Natron, Ausscheidung des Aethers durch Wasser und Trocknen des dunkelrothen Produkts über Chlorcalcium.

Auf ähnliche Weise erhält man auch den Methyläther der Pimelinsäure, der sich beim Kochen ebenfalls analog zersetzt.

XXX.

Ueber einige Salze der Milchsäure.

Wegen der Analogie, welche die Milchsäure in gewisser Beziehung mit der Salicylsäure darbietet, insofern beide Formeln auf gleiche Aequivalente Sauerstoff gebracht, dieselbe Gestalt erhalten und die Umwandlung veranschaulichen, die beim successiven Wasserverlust eintritt, hat A. Brüning (*Ann. d. Chem. u. Pharm. CIV*, 191) einige Salze der Milchsäure analysirt, um zu erfahren, ob wie die Salicylsäure auch die Milchsäure $C_6H_6O_6$ zweibasig, oder vielmehr da ohne Zweifel $C_{12}H_{12}O_{12}$ die richtige Formel ist, einbasig sei. Die Untersuchungen Engelhardt's und Maddrell's lassen die Frage über die Ba-

sicität der Milchsäure unentscheiden, aber einige ihrer Salze liessen wenigstens die Existenz mehrbasiger Salze durchblicken, vor allem das Zinnoxydulsalz. Diesem hat der Verf. zunächst seine Aufmerksamkeit gewidmet. Er stellte es durch Zersetzung des milchsauren Natrons mit Zinnchlorür dar, wie Engelhardt und Maddrell, und fand die Zusammensetzung $C_{12}H_8Sn_4O_{12} = \dot{S}n_4C_{12}H_8O_8$, in 100 Theilen:

			Berechnet.
C	16,86	16,95	17,48
H	1,95	1,91	1,94
Ṡn	65,05		65,04

Das Salz verlor bei 100° kein Wasser und war also in der That ein solches, in welchem 4 At. Ḣ in der Säure durch 4 At. Ṡn ersetzt waren. Die Formel Engelhardt's und Maddrell's stimmt damit nicht überein.

Ein vierbasiges Kupferoxydsalz, von welchem Engelhardt und Maddrell die Zusammensetzung $C_{12}H_{10}Cu_4O_{14}$ gegeben, konnte der Verf. auf keine Art rein erhalten.

Bei der Sättigung von verdünnter kochender Milchsäure mit Quecksilberoxyd, um das vierbasige Quecksilberoxydsalz zu gewinnen, entwich Gas und Aldehyd und die Lösung enthielt gar kein Quecksilberoxyd. Es schied sich vielmehr beim Verdampfen ein farbloses Salz aus, welches bei 100° kein Wasser verlor und der Zusammensetzung des zweibasigen *milchsauren Quecksilberoxyduls* entsprach $\dot{H}g_2C_{12}H_{10}O_{10}$, in 100 Theilen:

		Berechnet.
C	12,43	12,08
H	1,71	1,68

Das Salz wurde durch Wasser nicht zerlegt und hatte keine Aehnlichkeit mit dem von Engelhardt und Maddrell beschriebenen Oxydulsalz, dagegen viel Uebereinstimmung mit dem von ihnen als Oxydsalz betrachteten. — Beim Zersetzen von Quecksilberchloridlösung durch milchsaures Natron schied sich rothes krystallinisches Quecksilberoxyd aus.

Durch doppelte Zersetzung liess sich kein reines Wismuthoxydsalz erhalten. Bei der Sättigung der Säure mit überschüssigem Wismuthoxydhydrat schied sich ein basisches Salz aus und das Filtrat davon gab, verdunstet, körnige Krystalle von der Formel $\ddot{B}iC_{12}H_9O_9$, die bei 100° kein Wasser verloren und bestanden aus

			Berechnet.
C	17,62	17,90	18,71
H	2,20	2,21	2,32
$\ddot{B}i$	59,32	—	60,26

Demnach hat der Verf. nur ein Salz, das Zinnoxydulsalz dargestellt, in welchem der Ersatz von 4 H durch 4 At. Metall durch Analyse festgestellt ist. Die andern erwähnten Salze haben keine Beweiskraft.

Andere Versuche, über den fraglichen Gegenstand Aufklärung zu erhalten, führten zu keinen befriedigenden Ergebnissen. Denn die Einwirkung des Phosphor-Super-Chlorids auf Milchsäureanhydrid lieferte Produkte einer tieferen Zersetzung und das Lactamid zeigte nicht, wie das Salicylamid, den Charakter einer Säure.

XXXI.

Ueber das Frangulin.

Der gelbe krystallisirbare Stoff aus der Rinde von *Rhamnus frangula*, dessen Reindarstellung weder Buchner jun., (*S. dies. Journ. LIX*, 344) noch F. Winkler hat gelingen wollen, ist von A. Casselmann zum Gegenstand neuer Untersuchungen gemacht worden. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. CIV*, 77.)

Am zweckmässigsten gewinnt man das *Frangulin* — so nennt der Verf. diesen gelben von Buchner Rhamnoxanthin genannten Stoff — folgendermassen: Die zerkleinerte Wurzel- oder Stammesrinde, welche schon Jahre lang abgeschält und gelagert war, wird mit Ammoniak

mehrmals ausgekocht und die dunkelrothen Lösungen durch Salzsäure zersetzt. Die schwarzbraunen Niederschläge kocht man unter Zusatz von essigsaurem Bleioxyd mit 80procentigem Weingeist und das Filtrat vermischt man mit Wasser bis zur entstehenden Trübung. Das nach einigen Wochen ausgeschiedene Frangulin wird aus Weingeist so lange umkrystallisirt, bis es Seidenglanz bekommt. Dann ist es rein, geruch- und geschmacklos, und bildet hellgelbe, mikroskopische Tafeln, in Masse ist es citronengelb, schmilzt bei 249° C. und sublimirt unter partieller Zersetzung. Im Wasser ist es ganz, im Aether beinahe unlöslich, dagegen löst es sich in 160 Th. heissem Weingeist von 80 p. C. sowie in Benzol, Terpenthinöl und fetten Oelen.

Kalte concentrirte Schwefelsäure löst das Frangulin mit dunkelrubinrother Farbe, erhitzt mit brauner und Zusatz von Wasser fällt es wieder aus. In kochender concentrirter Salpetersäure löst sich das Frangulin und scheidet sich beim Erkalten krystallinisch wieder aus. In Alkalien löst es sich mit Purpurfarbe und wird durch Säure wieder gelb gefällt. Metallsalze fällen es nicht, aber die meisten Metalloxydhydrate bilden damit gefärbte Niederschläge; jedoch erhält man mit ihnen keine bestimmten Verbindungen.

Die Zusammensetzung des bei 100° C. getrockneten Frangulins entspricht am einfachsten der Formel $C_{12}H_6O_5$, in 100 Theilen:

				Berechnet.
C	57,35	57,01	57,22	57,1
H	4,92	4,99	5,04	4,7
O	—	—	—	38,0

Wird das Frangulin vorsichtig in der Wärme mit rauchender Salpetersäure behandelt, so bilden sich Oxalsäure und *Nitrofrangulinsäure*. Letztere erhält man aus der mit Wasser vermischten und im Wasserbade nahe zur Trockne gedampften Flüssigkeit durch Auswaschen des Krystallbreis mit Wasser, bis dieses beginnt roth abzulaufen. Durch Umwandlung in das Silbersalz und Zersetzen des letzteren mit Salzsäure gewinnt man die Säure rein. Sie krystallisirt aus Alkohol in orangerothen, seideglänzenden, aus Wasser in gelben, kleinen Krystallen, schmeckt bitter-

lich adstringirend, ist geruchlos und färbt den Speichel purpurroth. In kaltem Wasser löst sie sich wenig, in kochendem leichter mit carmoisinrother Farbe, am leichtesten in Alkohol und Aether. Erhitzt verpufft sie.

Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie hellgelb, beim Erhitzen rothbraun; in concentrirter Salpetersäure löst sie sich und krystallisirt unverändert wieder heraus. Alkalien lösen sie mit violetter Farbe, die Salze der alkalischen Erden und des Cadmiums und Bleis färben sie feuerroth.

Durch Schwefelwasserstoff wird die heisse Lösung der Säure weissblau unter Abscheidung von Schwefel, noch leichter in alkalischer Lösung, und dann verursacht Salzsäure einen veilchenblauen Niederschlag.

Die bei 100° getrocknete Säure hat die Zusammensetzung $C_{40}H_{11}N_5O_{27} = \dot{H}C_{40}H_{10}N_5O_{26}$ (der Stickstoff wurde relativ zur Kohlensäure in Gasform ermittelt) in 100 Th.:

				Berechnet.
C	39,0	38,6	38,6	38,8
H	2,1	1,9	2,0	1,7
N	11,4	11,4	11,4	11,3
O				47,9

Die Entstehung der Säure kann man sich demnach so denken: $4.C_{12}H_6O_6$ u. $14NO_4 = \dot{H}C_{40}H_{10}O_{16}(NO_4)_5$, $4.(C_2HO_4)$, $9\dot{H}$ und $9\ddot{N}$.

Das *nitrofrangulinsaure Silberoxyd* scheidet sich bei Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd zu einer Lösung von Nitrofrangulinsäure in Wasser oder wenig Weingeist als zinnoberrothes Pulver aus, bei langsamem Erkalten in seideglänzenden Nadeln. Es ist leicht in Alkohol und Aether, wenig in kaltem, völlig in heissem Wasser löslich und zersetzt sich geglüht mit heftiger Detonation. Bei 100° getrocknet besteht es aus $\dot{A}g\ C_{40}H_{10}O_{36}N_5$.

Das *nitrofrangulinsaure Kupferoxyd* bildet sich nur bei Zusatz von alkoholischer Lösung der Säure zu essigsaurer Kupferoxydlösung und scheidet sich als veilchenblauer Niederschlag aus, der beim Erhitzen sehr stark detonirt, äusserst wenig in *Wasser*, mehr in Alkohol und Aether, am

besten in Essigsäure sich löst und bei 100° aus Cu $C_{40}H_{10}O_{36}N_5$ besteht.

So grosse Aehnlichkeiten das Frangulin auch mit der Chrysophansäure hat, so unterscheidet es sich von dieser doch, abgesehen von der verschiedenen Zusammensetzung, durch die schwächere Löslichkeit in Aether und Alkohol, durch die Unlöslichkeit in kalter und die Beständigkeit in heisser concentrirter Salpetersäure, durch die verschiedene Krystallform und durch die Eigenschaft, eine Nitrosäure bilden zu können.

XXXII.

Die Nelkensäure und das Camphen des Nelkenöls.

Die zuletzt von Liebig, Gerhardt und Calvi übereinstimmend für die Nelkensäure aufgestellte Formel $C_{20}H_{12}O_4$ zu prüfen, hat A. Brüning durch einige Versuche unternommen. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. CIV*, 202.)

Er zersetzte Nelkenöl mit Kali, zog das dem nelkensauren Kali beigemengte Oel mit Alkohol aus, presste ab und zerlegte das nelkensaure Kali mit Schwefelsäure. Die rectificirte und über Chlorcalcium getrocknete Säure kocht bei 248° und bestand aus $C_{20}H_{12}O_4$, in 100 Th.:

			Berechnet.
C	72,65	72,57	73,17
H	7,29	7,36	7,31

Das *Kalisalz*, durch Alkohol abgeschieden und mehrmals ausgepresst, fing bei 100° an sich zu zersetzen, ohne merklich sein Gewicht zu ändern, und enthielt 12,22 p. C. Kali, entsprechend nahezu der Formel $C_{40}H_{23}O_{17}\dot{K} + 2\dot{H}$.

Das *Barytsalz* schied sich beim Vermischen einer alkoholischen Säurelösung mit verdünntem Barytwasser in *weissen Krystallblättchen* aus, die sich an der Luft bräun

ten und über Schwefelsäure getrocknet aus $\dot{Ba}C_{20}H_{11}O_8$ bestanden.

			Berechnet.
C	50,55	51,68	51,81
H	5,11	4,68	4,75
$\dot{Ba}$	31,76		33,07

Das *Ammoniaksalz*, bereitet durch Einleiten trocknen Ammoniakgases in Nelkenöl, wurde durch Aether gewaschen und stellte krystallinische Blätter dar, wenig über 0° schmelzend und dabei Ammoniak verlierend.

Nach des Verf. Versuchen bleibt es zweifelhaft, ob die Formel der Nelkensäure nicht lieber zu verdoppeln und in $C_{40}H_{24}O_8$ umzuändern sei. Die Einwirkung von Salpetersäure und Phosphorchlorid gaben keine bestimmten Produkte, die eine Entscheidung der Formel herbeigeführt hätten.

Der durch Behandeln des Nelkenöls mit Kali erhaltene und nochmals mit Kalilauge geschüttelte und über Chlorcalcium getrocknete Kohlenwasserstoff hatte 255° Siedepunkt, den Geruch nach Terpenthinöl und die Zusammensetzung $C_{20}H_{16}$.

XXXIII.

Ueber die Verbindungen der Weinsäure mit den zuckerartigen Substanzen.

Von

Berthelot.

(Compt. rend. 1857. t. XLV. (N. 8.) p. 268.)

Im Nachfolgenden werde ich Verbindungen beschreiben, welche durch Vereinigung der Weinsäure mit Glycose, Milchzucker, Rohrzucker, Sorbin, Pinit, Quercit und Erythroglucin entstehen. Eine analoge Verbindung des Mannits mit Weinsäure habe ich schon früher gefunden (s. dies.

Journ. 69. p. 450); die Existenz einer Verbindung der Glucose mit Citronensäure werde ich gleichfalls im Nachfolgenden angeben.

Alle diese Körper werden nach folgender Methode dargestellt und gereinigt: Man mengt innig gleiche Gewichte von Weinsäure und der zuckerartigen Substanz und erhitzt das Ganze während 1—2 Tagen in einer offenen Schale auf 120°. Die erkaltete Masse wird alsdann mit ein wenig Wasser zerrieben und mit kohlensaurem Kalk abgesättigt. Der überschüssig zugesetzte kohlensaure Kalk wird mit dem weinsauren Kalk abfiltrirt.

Das Filtrat enthält das Kalksalz der complexen Säure, gemengt mit der überschüssigen und nicht verbundenen Zuckerart. Man fällt die Flüssigkeit durch Zusatz ihres doppelten Volumens an gewöhnlichem Alkohol, decantirt die Mutterlauge, sammelt den Niederschlag auf einem Filter und wäscht ihn mit einem Gemische von gleichen Volumen Alkohol und Wasser. Durch diese zweite Reihe von Operationen wird das Kalksalz von dem Ueberschuss der zuckerartigen Substanz befreit.

Darauf wird das Kalksalz in Wasser gelöst und ein zweites, dann ein drittes Mal durch Alkohol ausgefällt, um auf diese Weise die letzten Spuren von weinsaurem Kalk und Zucker zu entfernen. Das erhaltene reine Kalksalz der complexen Säure wird in der Leere oder bei 110° getrocknet und der Analyse unterworfen.

Es genügt dieses Salz in Wasser aufzulösen und mit der berechneten Menge Oxalsäure zu behandeln, um die complexe Säure selbst darzustellen.

Die Formeln, welche ich für die von mir dargestellten und analysirten Verbindungen angenommen habe, entsprechen den einfachsten Verhältnissen, zu welchen die analytischen Data führen; sie zeigen, dass der zuckerartige Körper, einer gewissen Quantität Wasser beraubt, ebenso wie der Alkohol in den schwefelweinsauren Salzen gegenüber der Säure einen Theil der Base ersetzt, welche nothwendig ist, die isolirte Säure zu sättigen. Diese Formeln gehören meist denselben allgemeinen Typen an wie die neutralen Verbindungen des Glycerins mit den Säuren.

Dieser Analogie zu Folge ist es wahrscheinlich, dass ein und dieselbe zuckerartige Substanz je nach Umständen mehrere saure Verbindungen mit der Weinsänre bilden kann. Ich werde im Folgenden nur diejenigen angeben, welche ich erhalten habe.

1) *Dulcitartrinsäure*, entstanden durch Vereinigung von Dulcin und Weinsäure zu gleichen Aequivalenten, einbasich. Analog der Glyceritartrinsäure Berzelius':

$$C_{14}H_{10}O_{15} = C_6H_6O_5 + C_8H_6O_{12} - 2HO.^*)$$

Das Kalksalz, gotrocknet bei 100° $= C_{14}H_9CaO_{15}, 4HO$.

2) *Pinitartrinsäure*, aus 1 Aeq. Pinit und 3 Aeq. Weinsäure entstanden, dreibasisch. Analog der Mannitartrinsäure:

$$C_{30}H_{18}O_{35} = C_6H_6O_5 + 3C_8H_6O_{12} - 6HO.$$

Kalksalz: $C_{30}H_{15}CaO_{35}, 6HO$.

3) *Quercitartrinsäure* ensteht durch Vereinigung von 1 Aeq. Quercit mit 2 Aeq. Weinsäure;

dreibasisch: $C_{22}H_{16}O_{27} = C_6H_6O_5 + 2C_8H_6O_{12} - 2HO$.

Kalksalz: $C_{22}H_{13}Ca_3O_{27}, 2HO$.

4) *Erythroglycitartrinsäure*, aus 1 Aeq. Erythroglucin (C_{12} enthaltend) und 4 Aeq. Weinsäure entstehend. Analog dem vorhergehenden durch die Beziehungen, welche zwischen dem Kohlenstoff der Säure und dem Kohlenstoff des zuckerartigen Körpers, sowie zwischen dem Kalk des Kalksalzes und den Mengen des eliminirten Wassers stattfinden:

$$C_{44}H_{35}O_{56} = C_{12}H_{15}O_{12} + 4C_8H_6O_{12} - 4HO,$$

oder: $C_{22}H_{17}{}^1/_2O_{28} = {}^1/_2(C_{12}H_{15}O_{12}) + 2C_8H_6O_{12} - 2HO$.

Kalksalz: $C_{44}H_{29}Ca_6O_{56}, 4HO$ oder

$$C_{22}H_{14}{}^1/_2Ca_3O_{28}, 2HO.$$

5) *Sorbitartrinsäure*, entsteht durch Vereinigung von Sorbin und Weinsäure bei 100°.

6) *Lactotartrinsäure*, durch Vereinigung von Milchzucker mit Weinsäure; zweibasisch:

$$C_{34}H_{26}O_{38} = 3C_6H_6O_6 + 2C_8H_6O_{12} - 4HO.$$

---

*) Die Dulcinverbindungen können repräsentirt werden nicht durch Dulcin, $C_6H_7O_6$, sondern durch Dulcinan, $C_6H_6O_5$, eine mit Mannitan isomere Verbindung, die unter analogen Umständen entsteht.

Kalksalz: $C_{34}H_{24}Ca_2O_{38}, 2HO$. Dieses Salz reducirt das weinsaure Kupferoxyd-Kali; mit Salpetersäure behandelt liefert es eine grosse Menge Schleimsäure. Es ist wahrscheinlich, dass dieses Salz nicht gewöhnlichen, sondern modificirten Milchzucker enthält.

Bei einer Darstellung nach etwas veränderten Bedingungen erhielt ich ein Salz, das der Formel $C_{22}H_{13}Ca_2O_{28}, 4HO$ entspricht. Es gehört daher zu demselben Typus wie der quercitartrinsaure Kalk.

7) *Rohrzucker* und *Weinsäure* (bei 100°). Diese Verbindung ist analog mit der Glyceritartrin- und Dulcitartrinsäure; sie enthält modificirten Rohrzucker und reducirt die Kupferlösung; einbasisch:

$$C_{14}H_{10}O_{16} = C_6H_6O_6 + C_8H_6O_{12}.$$

Kalksalz: $C_{14}H_9CaO_{16}$.

8) *Glycocitrinsäure.* Dieser Körper wird wie die vorhergehenden dargestellt. Ich habe das Kalk- und das Magnesiasalz erhalten.

9) *Salicin* und *Weinsäure* ....

10) *Glycotartrinsäure*, entstehend durch Vereinigung von 1 Aeq. Glycose mit 2 Aeq. Weinsäure; zweibasisch:

$$C_{22}H_{13}O_{25} = C_6H_5O_5 + 2C_8H_6O_{12} - 4HO.$$

Kalksalz: $C_{22}H_{11}Ca_2O_{25}, 2HO$; reducirt die Kupferlösung, gährt nicht in Berührung mit Bierhefe. Durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure spaltet es sich in Weinsäure und gährungsfähigen Zucker.

Magnesiasalz: $C_{22}H_{11}Mg_2O_{25}, 2MgO, 2HO$; krystallinisch.

Bleisalz: $C_{22}H_{12}PbO_{25}$. Dieses Salz ist sauer; das neutrale Salz ist unlöslich. Nach einigen Versuchen scheint in den Trauben zur Zeit der Reife eine ähnliche oder mit der Glycotartrinsäure identische Säure enthalten zu sein.

Nach der angegebenen Thatsache schliessen sich die von mir dargestellten Verbindungen der Weinsäure mit den zuckerartigen Substanzen an vier bestimmte Typen an, von denen drei in denselben Verhältnissen zusammengesetzt sind wie die neutralen Verbindungen des Glycerins mit den Säuren.

Mit dem Monacetin z. B. $C_4H_4O_4 + C_6H_8O_6 - 2HO$,
correspondiren die Säuren
Glyceritartrinsäure $C_8H_6O_{12} + C_6H_8O_6 - 2HO$,
Dulcitartrinsäure $C_8H_6O_{12} + C_6H_6O_5 - 2HO$,
und die durch modificirten Rohrzucker entstehende Verbindung $C_8H_6O_{12} + C_6H_6O_6 - 2HO$.

Nur die einbasische Essigsäure erzeugt eine neutrale Verbindung unter Elimination von 2 Aeq. Wasser, während die zweibasische Weinsäure, saure und einbasische Verbindungen bildet. Diese Verbindungen sind analog den schwefelweinsauren Salzen.

Mit dem Diacetin $2C_4H_4O_4 + C_6H_8O_6 - 4HO$,
correspondiren die Säuren
Glycotartrinsäure $2C_8H_6O_{12} + C_6H_5O_5 - 4HO$, zweibas.
Quercitartrinsäure $2C_8H_6O_{12} + C_6H_6O_5 - 2HO$
Erythroglycitartrinsäure $2C_8H_6O_{12} + \frac{1}{2}(C_{12}H_{15}O_{12}) - 2HO$
Und die eine der Lactotartrinsäuren $2C_8H_6O_{12} + C_6H_6O_6 - 2HO$
} dreibas.

Nur die einbasische Essigsäure giebt eine neutrale Verbindung unter Elimination von 4 Aeq. Wasser, während die zweibasische Weinsäure zweibasische und dreibasische saure Verbindungen, ohne Elimination von Wasser bildet.

Mit dem Triacetin $3C_4H_4O_4 + C_6H_8O_6 - 6HO$,
correspondiren die
Mannitartrinsäure und $3C_8H_6O_{12} + C_6H_6O_5 - 6HO$,
Pinitartrinsäure $3C_8H_6O_{12} + C_6H_6O_5 - 6HO$.

Die einbasische Essigsäure giebt eine neutrale Verbindung unter Elimination von 6 Aeq. Wasser, während die zweibasische Weinsäure saure und dreibasische Verbindungen bildet.

XXXIV.
Ueber Verbindungen der Nitroessigsäure-Reihe.

Von

L. Schischkoff und **A. Rösing.**

(Compt. rend. 1857. t. XLV. (No. 8.) p. 273.)

Die zu dieser Reihe gehörigen Körper können bis jetzt nicht durch directe Substitution der Gruppe NO_4 für Wasserstoff erhalten werden. Die Knallsäure, welche die Mononitroessigsäure-Gruppe enthält, giebt den einzigen Ausgangspunkt für das Studium der nitrirten, von der Essigsäure derivirenden Körper.

In einer früheren Abhandlung (D. J. LXX, 482) hat der eine von uns gezeigt, dass das Trinitro-Acetonitril durch Fixation der Elemente des Wassers nicht das der Tinitro-Essigsäure correspondirende Ammoniaksalz giebt, sondern sich zersetzt in Nitroform, Ammoniak und Kohlensäure:

$$C_4(NO_4)_3N + 2H_2O_2 = C_2(NO_4)_3H + NH_3 + C_2O_2.$$

Bei dieser Reaction tritt die Kohlensäure in eine wenig beständige Verbindung mit einem Theil des nicht zersetzten Körpers ein und bildet Verbindungen — sehr complexer Natur, die noch näher zu untersuchen sind.*)

Das Trinitro-Acetonitril wird bekanntlich durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff auf eine ganz ausnahmsweise Art reducirt; statt der Substitution der Gruppe NO_4 durch NH_2 erhält man die Gruppe NH_4, welche die Untersalpetersäure Aequivalent für Aequivalent ersetzt:

$$C_4(NO_4)_3N + 4S_2H_2 = 8S + C_4(NO_4)_2(NH_4)N + 4H_2O_2.$$

Wir erinnern, dass dieser Körper folgende Eigenschaften hat: er ist farblos, krystallisirt in schönen, stark glänzen-

*) Das Trinitro-Acetonitril wird beim Erhitzen in einer verschlossenen Röhre im Wasserbade unter furchtbarer Explosion zersetzt; unter gewöhnlichem Druck, bei 100°, zeigt sich eine sehr lebhafte Reaction, ohne dass sich viel Gas entwickelt.

en Nadeln, ist sehr löslich in Wasser, weniger löslich in Alkohol und fast unlöslich in Aether. Rasch erhitzt entzündet sich der Körper und schmilzt; bei 100° verflüchtigt er sich in merklicher Menge und besitzt einen ausserordentlich scharfen Geruch.

Wir legen auf diese physischen Eigenschaften Gewicht; denn sie zeigen die Veränderungen, welche in den Eigenschaften eines Körpers eintreten können, wenn er Sauerstoff an die Stelle von Wasserstoff, Aequivalent für Aequivalent, aufnimmt.

Gewöhnlich sind die sauerstoffhaltigen Körper löslicher und weniger flüchtig als die wasserstoffhaltigen, hier ist das Gegentheil der Fall.

$C_4(NO_4)_3N$ (Trinitro-Acetonitril.) Sehr flüchtig bei gewöhnlicher Temperatur, sehr löslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich in Wasser.

$C_4(NO_4)_2(NH_4)N$ (Binitro-Acetyl-Ammoniak.) Sehr wenig flüchtig bei 140°; fast unlöslich in Aether; sehr wenig löslich in Alkohol; sehr löslich in Wasser.

Wir nennen diesen Körper nach seiner Zusammensetzung und der Art seiner Bildung *essigsaures Binitrammonyl.*

Obwohl das Binitrammonyl sich ganz neutral gegen Reagentien verhält, besitzt es dennoch die Eigenschaften einer Säure, denn es kann ein Theil seines Wasserstoffs durch Metalle ersetzt werden. Wenn man seine wässrige Lösung mit Silberoxyd kocht, erhält man nach dem Erkalten der filtrirten Lösung ein schönes krystallisirtes Salz, das sehr explosiv, wenig löslich in kaltem, reichlich in warmem Wasser ist. Die Untersuchung zeigte, dass dieser Körper ein Silbersalz von folgender Zusammensetzung ist:

	I.	II.	Berechnet.
C_4	9,39	9,41	9,41
H_3	1,19	1,18	1,17
N_3	21,35	—	21,96
Ag	41,81	42,00	42,35
O_8	—	—	25,11
			100,00

Man könnte glauben, dass das Binitrammonyl eine Verbindung von Ammoniak mit Binitro-Acetonitril sei, wie die des Nitroforms:

$$C_4(NO_4)_2(NH_4)_2N = C_4(NO_4)_2HN . NH_3.$$

Das Nitroform ist eine starke Säure, die sich direct mit Ammoniak verbindet. Ganz anders verhält es sich aber mit dem Binitrammonyl. Dasselbe ist durchaus kein Ammoniaksalz, denn man kann es mit Kalilösung (2 Th. HO auf 1 Th. KO) kochen, ohne dass sich Ammoniak entwickelt. Nach dieser Behandlung erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten in Folge der Bildung eines Kalisalzes, welches wahrscheinlich dem erwähnten Silbersalz analog ist. Das Binitrammonyl giebt unseres Wissens das erste Beispiel der Ersetzung von Wasserstoff durch die Gruppe Ammonium, ohne dass das Produkt die Eigenschaften eines Ammoniaksalzes hätte. Im Gegentheil sehen wir, dass das Produkt eine Säure ist, und es wird vielleicht gelingen, den Wasserstoff oder besser gesagt das Ammonium dieser Säure durch ein anderes Aequivalent Ammonium zu ersetzen. Diese Thatsachen würden die Hypothesen Gerhardt's in Bezug auf die Kupfer-, Silber- und Platin-Ammoniakverbindungen bestätigen.

Wenn man auf das Binitrammonyl die kräftigsten Reagentien einwirken lässt, so erleidet dasselbe eingreifende Veränderungen.

Wir haben als solche concentrirte Schwefelsäure und fast syrupdickes Aetzkali angewendet.

Die Schwefelsäure zersetzt den fraglichen Körper langsam, die Reaction wird beschleunigt, wenn man im Wasserbade erwärmt, es erscheint dann bald auf der Oberfläche der Schwefelsäure eine ölige Schicht, welche Ammoniak enthält. Die Reaction ist von einer geringen Gasentwicklung begleitet. Die decantirte ölige Schicht in einer Frostmischung von Eis und Kochsalz abgekühlt, krystallisirt in schönen und grossen Prismen, die aus der Kältemischung genommen, sogleich wieder schmelzen. Da wir nur ohngefähr 2 Grm. dieser Substanz besassen, so konnten wir sie nicht reinigen und haben nur vorläufig die Krystalle und die Mutterlauge für sich analysirt. Letztere wird durch die Abkühlung klebrig, was verhindert, sie von den Krystallen zu trennen, daher die folgenden Analysen beträchtliche Differenzen zeigen:

	I.	II.	Berechnet.
C_{10}	29,73	28,96	30,76
H	0,51	0,57	0,51
N_5	—	36,6	35,89
O_8	—	—	67,16
			100,00

Das Mittel dieser Resultate wird durch die Formel

$$C_{10}HN_5O_8$$

annähernd repräsentirt.

Als rationelle Formel dieses Körpers nahmen wir provisorisch folgende an:

$$Cy_3 . C_4(NO_4)_2H,$$

entsprechend der bekannten Verbindung $Cl_3C_4H_3$ (zweifach gechlorter Chlorwasserstoffäther.) Wenn die Metamorphosen dieses Körpers unsere rationelle Formel bestätigen sollten, so wird man seine Bildung durch die Neigung des Cyans zu drei Aequivalenten einzugehen, erklären können.

Die Gruppe $C_4(NO_4)_2$ würde in diesem Fall dreiatomisch sein.

Die Schwefelsäure enthält ausser einem Ammoniaksalz noch einen Körper von demselben Ansehen, wie der beschriebene in Auflösung. Wir haben denselben durch Behandlung der Säure mit Aether ausgezogen, da aber seine Menge nicht zu einer Analyse ausreichend war, konnten wir seine Identität mit dem analysirten Körper nicht bestätigen.

Der Körper $C_{10}HN_5O_8$ explodirt beim Erhitzen, ist unlöslich in Wasser und löst sich sehr leicht in wässrigem Ammoniak mit dunkelgelber Farbe; beim Abdampfen dieser Lösung erhält man eine braune, harzähnliche Masse.

Wässrige, sehr concentrirte Aetzkalilösung reagirt dagegen ganz anders auf das Binitrammonyl; kocht man das Gemenge beider Körper, so entwickelt sich reichlich Ammoniak; nach und nach setzt sich ein in Prismen krystallisirendes schönes Salz ab, das sehr wenig löslich in Kalilauge ist. Wenn man nach beendigter Ammoniakentwicklung erkalten lässt, erhält man eine neue Quantität des erwähnten Salzes. Dasselbe ist sehr wenig in kaltem, aber sehr löslich in warmem Wasser; es verhält sich ebenso *gegen Alkohol.* Durch Erkalten erhält man hell-

gelbe, starkglänzende Blättchen, die der Pikrinsäure ähneln. Beim Erhitzen explodirt der Körper. Er ist neutral.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	Berechnet.
C_{20}	12,46	12,11	12,60	12,00
H_7	0,88	0,82	—	0,70
N_{12}	16,80	17,00	—	16,80
K_7	37,34	27,51	—	27,37
O_{54}	—	—	—	43,13
				100,00

Die vielleicht durch die Formel ausgedrückt werden können:

$$5[C_4(NO_4)_2HK] + 2NO_6K + H_2O_2.$$

Da nach vorstehender Analyse kein Zweifel über die Richtigkeit der empirischen Formel herrschen kann, so glaubten wir, dass diese rationelle Formel um so mehr wahrscheinlich sei, als in einer früheren Arbeit der eine von uns schon dasselbe Bestreben des Trinitro-Acetonitrils, Doppelsalze zu bilden, beschrieben hat. Es ist in dieser Abhandlung ein Körper von der Formel erwähnt:

$$C_4N_{10}H_{14}Ag_2O_{14} = C_4(NO_4)_3N(NH_3Ag)_2O_2 + 2NO_6Am.$$

Die Verbindung $C_{20}H_7N_{12}K_7O_{54}$ wird durch verdünnte Säuren unter Gasentwicklung zersetzt. Mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht explodirt dieselbe.

XXXV.

Ueber das Verhalten der Borsäure zur Weinsteinsäure.

Von

H. Rose.

(Aus d. Ber. d. Berl. Akademie.)

Man nimmt ganz allgemein an, dass in den Verbindungen des Weinsteins mit der Borsäure und dem Borax *die Borsäure* die Stelle einer Base gegen die Weinstein-

säure spiele. Mehrere Thatsachen indessen sprechen gegen diese Annahme.

Wenn man Borsäure in Alkohol löst, so brennt bekanntlich die Lösung mit einer grünen Flamme. Die Bildung von borsaurem Aethyloxyd bedingt in diesem Falle durch seine Verflüchtigung die grüne Färbung der Flamme, denn bindet man die Borsäure an eine starke Base, so verliert sie die Eigenschaft dem Alkohol eine grüne Flamme mitzutheilen. Diese erscheint erst, wenn darauf eine starke Säure, namentlich Schwefelsäure hinzugefügt wird.

Mehrere organische Säuren, besonders aber Weinsteinsäure, verhalten sich gegen Borsäure in dieser Hinsicht wie starke Basen; sie entziehen der Borsäure die Eigenschaft in ihrer alkoholischen Lösung mit grüner Flamme zu brennen. Es gehört indessen nicht eine unbedeutende Menge der organischen Säure dazu, um diese Wirkung hervorzubringen; gegen 1 Atom der Borsäure müssen nicht weniger als 10 Atomgewichte der krystallisirten Weinsteinsäure angewendet werden.*) Löst man ein solches Gemenge in Alkohol auf, so brennt die Lösung angezündet nicht mit grüner Farbe. Fügt man aber zu der alkoholischen Lösung Schwefelsäure hinzu, so tritt die grüne Färbung sogleich eben so hervor, wie dies geschieht, wenn man die Säure zu den Verbindungen der Borsäure mit starken Basen hinzufügt.

Von unorganischen Säuren verhält sich nur die Phosphorsäure gegen Borsäure der Weinsteinsäure in etwas ähnlich. Es gehören aber grössere Mengen von Phosphorsäure dazu, um denselben Erfolg wie von geringeren Mengen von Weinsteinsäure zu erhalten. Durch hinzugefügte Schwefelsäure wird aber auch dann die grüne Färbung der Flamme hervorgebracht.

Die verschiedenen Arten des Boraxweinsteins theilen auch nur dann dem Alkohol eine grüne Farbe beim Brennen mit, wenn man Schwefelsäure hinzugefügt hat.

---

*) Unter einem Atomgewichte der Weinsteinsäure ist $C_4H_2O_5+HO$ verstanden.

Bei vielen Untersuchungen, um durch Borsäure das basische Wasser in der krystallisirten Weinsteinsäure auszutreiben, konnte kein anderes Resultat erhalten werden, als das, dass die Borsäure dies nicht zu thun vermag, so dass sie nicht einmal so schwach basische Eigenschaften wie das Wasser zeigt.

Um mit einiger Gewissheit entscheiden zu können, welche von den beiden Säuren, die Weinsteinsäure oder die Borsäure in ihrer Verbindung als Base betrachtet werden könne, wurde dieselbe der Einwirkung der elektrischen Säule unterworfen, weil diese vorzüglich mit ziemlicher Sicherheit hierüber entscheiden konnte. Es wurde eine Lösung von einem Atomgewicht der Borsäure und von zehn Atomgewichten Weinsteinsäure, welche nach dem Zusetzen von starkem Alkohol nicht mit grüner Flamme brannte, in den Kreis einer Säule gebracht, welche nur aus zwei Grove'schen Elementen bestand, um die Zersetzung der Weinsteinsäure zu verhindern. Die Pole bestanden aus Platinstreifen, und waren durch einen Thoncylinder von einander getrennt. Als nach wenigen Stunden die Flüssigkeit von den beiden Polen untersucht wurde, brannte die vom positiven Pol mit einem Zusatz von starkem Alkohol mit starker grüner Flamme, die am negativen Pole aber nicht, wohl aber noch nach einem Zusetzen von Schwefelsäure. — Nach dem Resultate dieses Versuches wird es nicht mehr gut möglich sein, die Borsäure als Base in ihrer Verbindung mit Weinsteinsäure zu betrachten.

Die Traubensäure verhält sich in allen Stücken gegen die Borsäure wie die Weinsteinsäure.

Man hat auch aus der Eigenschaft der Borsäure das Curcumapapier zu bräunen einen Grund hergeleitet, sie als Base anzusehen. Die Bräunung dieses Reagenzpapieres durch Borsäure hat aber keine Aehnlichkeit mit der, welche durch alkalische Auflösungen hervorgebracht wird. Diese erfolgt nämlich unmittelbar nach dem Eintauchen des Papiers; sie ist dann sehr stark, auch bei schwachen alkalischen Lösungen, und entschieden braunroth, nimmt aber beim Eintrocknen einen anderen Ton an, bekommt einen

Stich in's Violette, und war die alkalische Lösung sehr schwach, so verschwindet sie nach dem Eintauchen nach längerer Zeit fast ganz. Dies ist z. B. der Fall, wenn Curcumapapier in Kalkwasser getaucht worden. — Die Bräunung hingegen, die durch eine wässerige oder spirituöse Lösung der Borsäure auf Curcumapapier hervorgebracht wird, ist nach dem Eintauchen noch nicht zu bemerken, und zeigt sich erst nach dem Eintrocknen. Sie ist dann schwach, aber doch charakteristisch rothbräunlich. Sie wird aber auf eine auffallende Weise verstärkt, wenn die Lösung der Borsäure mit einer andern Säure versetzt wird und dann auf Curcumapapier eintrocknet. Alle Säuren haben diese Wirkung, doch weit mehr die stärkeren Säuren mit Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure und selbst auch Weinsteinsäure, besonders aber verdünnte Schwefelsäure, als die schwächeren wie Essigsäure, welche Säuren für sich alle ohne Einwirkung auf Curcumapapier sind. Nach dem völligen Eintrocknen erscheint dann das Papier reiner und sehr stark roth.

Dass die Bräunung des Curcumapapiers durch alkalische Lösungen und durch Borsäure in gar keiner Verbindung mit einander stehen, ergiebt sich auch durch das Verhalten der Boraxlösung gegen Curcumapapier. Dasselbe wird beim Eintauchen in dieselbe wie durch eine schwach alkalische Lösung sogleich braunroth; diese Farbe verschwindet aber nach dem Eintrocknen nach längerer Zeit fast ganz, oder hinterlässt eine höchst schwache durch Borsäure hervorgebrachte Reaction. Die Boraxlösung verhält sich also gegen Curcumapapier beinahe wie eine schwache alkalische Lösung, wie z. B. Kalkwasser. Entspringen die Färbungen des Curcumapapiers durch Borsäure und durch alkalische Lösungen aus einer ähnlichen Ursache, so müsste durch Boraxlösung eine verstärkte Wirkung hervorgebracht werden. Die Reaction der Borsäure auf Curcumapapier durch eine Boraxlösung tritt aber in sehr verstärktem Masse auf, wenn zu derselben eine Säure, namentlich eine stärkere, hinzugefügt wird. Sie erhält dann freilich einen von reiner Borsäure etwas verschiedenen Ton, kann aber mit grossem Vortheil benutzt

werden, um selbst kleine Mengen von Borsäure oder von einem borsauren Salze in einer Lösung zu entdecken.

Die Borsäure ist nicht die einzige Säure, welche gegen Curcumapigment sich eigenthümlich verhält. Titansäure, Tantalsäure, die Säuren des Niobs, Zinnsäure, Zirconerde (von welcher dies Brush schon vor einiger Zeit bemerkt hat) zeigen in ihren Lösungen in starken Säuren ein ähnliches Verhalten, nur sind die meisten der durch diese Säuren hervorgebrachten Veränderungen des Curcumapapiers in etwas, doch nicht sehr bedeutend von dem durch Borsäure erzeugten verschieden.

XXXVI.

Ueber das Propylglykol.

Von

Ad. Würtz.

(Compt. rend. 1857. t. XLV. (No. 9.) p. 306).

In einer früheren Abhandlung (s. dies. Journ. Bd. LXX, pg. 303), zeigte ich die Existenz von höheren Glykolen, von Verbindungen, die dem Glykol homolog sind, wie der Propyl-, Butyl- oder Amylalkohol Homologen des gewöhnlichen Alkohols sind. Wie dem Alkohol das Glykol entspricht, so entspricht dem Propylalkohol das Propylglykol, dem Amylalkohol das Amylglykol.

Ich habe in der letzten Zeit beträchtliche Mengen von Propylglykol dargestellt, und gebe im Folgenden eine Beschreibung der Darstellung und der Eigenschaften dieser, durch Synthese vom Propylenglas derivirenden Verbindung.

320 Grm. essigsaures Silberoxyd wurden mit 192 Grm. Propylenbromür gemischt, und das Gemenge mit einer genügenden Menge krystallisirbarer Essigsäure zu einem gleichmässigen Teige angemacht. Dieser wurde in einem

langhalsigen Ballon im Wasserbade während vier Tagen erhitzt. Nach dieser Zeit war sämmtliches Silbersalz in Bromür umgewandelt. Nach Zusatz von Aether und Abfiltriren der Flüssigkeit unterwarf ich dieselbe der fractionirten Destillation und erhielt 60 Grm. einer, zwischen 165 und 190° übergehenden Flüssigkeit, welche ausser einer kleinen Menge Essigsäure zum grössten Theile aus essigsaurem Propylglykol bestand. Bei wiederholten Destillationen dieser Flüssigkeit ging zwischen 180 und 190° zweifach essigsaures Propylglykol über, wie die folgenden Analysen zeigen:

	Gefunden. I.	II.	Berechnet.	
Kohlenstoff	51,8	52,4	C_{14}	52,4
Wasserstoff	7,6	7,6	H_{12}	7,5
Sauerstoff	—	—	O_8	40,1
				100,0

0,438 Grm. dieses zweifach essigsauren Propylglykols wurden mit Baryt verseift; aus der Flüssigkeit der überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt und das Filtrat mit Schwefelsäure versetzt. Der gefällte schwefelsaure Baryt wog 0,656 Grm., entsprechend 2,05 oder 2 Aequivalenten Essigsäure. Die Zusammensetzung des zweifach essigsauren Propylglykols wird demnach durch die Formel ausgedrückt:

$$C_{14}H_{12}O_8 = \left\{ \begin{matrix} C_6H_6 \\ (C_4H_3O_2)_2 \end{matrix} \right\} O_4.$$

Dasselbe ist eine farblose, neutrale, schwach nach Essigsäure riechende Flüssigkeit. Ihre Dichte ist 1,109 bei 0°, ihr Siedepunkt liegt bei 186° unter 758 M. M. Druck. Sie ist unlöslich in Wasser.

Zu 53 Grm. dieser Verbindung wurden nach und nach 30 Grm. feingepulvertes Kalihydrat gesetzt und das Gemisch bei erhöhter Temperatur im Oelbade destillirt, wobei Propylglykol überdestillirte und essigsaures Kali im Ballon zurückblieb. Zur Reinigung dieses Propylglykols versetzte ich es vorsichtig mit feingepulvertem Kalihydrat, bis zur schwach alkalischen Reaction und destillirte nochmals im Oelbade, wobei Alles unter 180° Uebergehende in die Retorte zurückgegossen wurde. Ich erhielt so 17 Grm. reines *Propylglykol.*

Bei einem anderen Versuche, bei welchen 35 zweifach essigsaures Propylglykol mit Aetzkali des wurden, erhielt ich 9 Grm. reines Propylglykol.

Das Propylglykol ist eine farblose, ölige Flüssi von 1,051 Dichte bei 0° und 1,038 bei 23°. Es schi süss, hintennach schwach empyreumatisch und sied 188°, zeigt also die besondere Anomalie, dass sein punkt einige Grade unter dem des Glykols liegt, d 197,5° siedet. Mit Wasser und Alkohol mischt sich selbe in allen Verhältnissen. Es besteht aus:

	Gef.		Berechn.
Kohlenstoff	47,33	C_6	47,36
Wasserstoff	10,66	H_8	10,52
Sauerstoff	—	O_4	42,12
			100,00.

Seine Formel ist demnach:

$$C_6H_8O_4 = \left\{\begin{matrix} C_6H_6 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4.$$

Wenn man das Propylglykol mit Salpetersäure 1,302 spec. Gew. erwärmt, so tritt eine äusserst le Reaction ein, wobei reichliche rothe Dämpfe gemeng Stickstoffoxyd, Stickstoff und Kohlensäure, entweiche

Die saure Flüssigkeit erstarrt nach dem Concen im Wasserbade zu einer Masse von krystallisirter säure; die Mutterlauge enthält Glykolsäure.

Die Heftigkeit dieser Einwirkung wird kaum v gert bei Anwendung einer Salpetersäure von 1,148 Gew. Aus der mit Kreide gesättigten und freiwillig dunsteten Lösung erhielt ich ein in Alkohol unlösl in Wasser lösliches Kalksalz, das in farblosen W krystallisirte und dem blossen Auge oder unter der kroskope das Ansehen des milchsauren Kalkes zeigt war aber glykolsaurer Kalk, wie folgende Analysen d 120° getrockneten Salzes beweisen.

	Gefunden. I.	II.		Berechn.
Kohlenstoff	25,4	25,2	C_4	25,2
Wasserstoff	3,4	3,2	H_3	3,1
Sauerstoff	—	—	O_5	42,3
Kalk	—	29,0	CaO	29,4
				100,0

Bei der Oxydation des Propylglykols durch Sal *säure, selbst* durch sehr verdünnte, spaltet sich also

Molecül, indem es Kohlenstoff und Wasserstoff, in Folge einer sehr lebhaften Reaction verliert, und man erhält unter diesen Umständen nur die Oxydationsprodukte des Glykols selbst.

Langsame Oxydation des Propylglykols. Eine regelmässige Oxydation desselben, welche durch Salpetersäure nicht bemerkt wird, kann unter anderen, nicht uninteressanten Bedingungen hervorgerufen werden.

Man bringt auf den flachen Boden eines Ballons 70 Grm. eines Gemenges von Platinschwamm und Platinschwarz, füllt den Ballon mit Kohlensäuregas und giesst in ihn eine Mischung aus 6 Grm. Propylglykol und 10 Grm. Wasser. Der unvollkommen geschlossene Ballon wurde 3 Tage sich selbst überlassen, so dass die Luft allmählich durch Diffusion eindringen konnte.

Nach dieser Zeit war das Platin durchdrungen von einer starksauren Flüssigkeit; es wurde mit kochendem Wasser ausgewaschen und die Flüssigkeit mit Kreide gesättigt; das Filtrat fast zur Trockne verdampft und der Rückstand mit kochendem Alkohol ausgezogen, welcher eine geringe Menge eines Kalksalzes, wahrscheinlich glykolsauren Kalk fällte, der von einer zu weit vorgeschrittenen Oxydation herrührte. Der beim Verdampfen der alkoholischen Lösung verbleibende Rückstand wurde in Wasser gelöst, die Lösung genau durch Oxalsäure zersetzt, die saure Flüssigkeit vom oxalsauren Kalk abfiltrirt und durch Neutralisation mit kohlensaurem Zinkoxyd-Hydrat concentrirt; sie gab am anderen Tage vollkommen gut erkennbare Krystalle von milchsaurem Zinkoxyd. Dieses Salz bildete sich aus einem in Alkohol löslichen Kalksalze, während die glykolsauren Salze darin unlöslich sind; übrigens trocknet das glykolsaure Zink zu einer gummiartigen Masse ein und krystallisirt sehr schwierig. Die Krystalle des milchsauren Zinkoxyds wurden bei 120° getrocknet und analysirt, sie enthielten:

$$C = 29{,}1 \text{ und } H = 4{,}2,$$

entsprechend der Formel $C_6H_5ZnO_6$, welche

$$C = 29{,}6 \text{ und } H = 4{,}1 \text{ erfordert.}$$

Man sieht also, dass durch langsame Oxydation aus dem Propylglykol Milchsäure entsteht:

$$\underbrace{C_6H_8O_4}_{\text{Propylglykol.}} + O_4 - H_2O_2 = \underbrace{C_6H_6O_6}_{\text{Milchsäure.}}$$

Es bleibt mir desshalb nur übrig, die unter diesen Umständen entstehende Modification der Milchsäure zu bestimmen. Ich bemerke, dass das Propylglykol mit Hülfe von Propylengas erhalten ist, die Milchsäure mithin durch Synthese aus dem Gase selbst erhalten werden kann.

XXXVII.

Ueber die schwerflüchtigsten Bestandtheile des Fuselöls der Runkelrüben.

Von

Ad. Perrot.

(Compt. rend. 1857. t. XLV. (No. 9.) p. 309.)

Bei der Destillation des Fuselöles der Kartoffeln oder der Runkelrüben steigt bekanntlich das Thermometer fortwährend von 80° bis 250° und darüber.

Es wurde daher in dem zwischen 80° und 110° übergehenden Theile die Anwesenheit von Propylalkohol nachzuweisen versucht und zu dem Zwecke, durch fractionirte Destillationen, eine Quantität der bei 95° übergehenden Flüssigkeit mit einer concentrirten Chlorcalciumlösung behandelt, dann einige Tage über trocknes kohlensaures Kali gestellt und endlich über Aetzbaryt abdestillirt, um es zuletzt in Jodür zu verwandeln.

Ich erhielt so Jodäthyl, Jodbutyl und eine sehr geringe Menge eines intermediären, gegen 100° übergehenden Jodürs, das bei der Analyse folgende Zahlen lieferte: Kohlenstoff 21,17, Wasserstoff 4,13, Jod 72,6. Die Formel C_6H_7J erfordert 21,30 Kohlenstoff, 4,14 Wasserstoff und 64,56 Jod.

Es folgt aus diesen Versuchen, zu welchen über 60 Liter Runkelrübenfuselöl verwendet wurden, dass die Menge des Propylalkohols in diesem Oele eine ausserordentlich geringe, dass aber seine Anwesenheit gewiss ist.

Nach dem Abdestilliren des Amylalkohols bleibt ein zwischen 140 und 300° übergehender Rückstand.

In dieser Flüssigkeit konnte kein Kohlenwasserstoff nachgewiesen werden; dagegen wurde ein bei 200° übergehender Körper erhalten, dessen Zusammensetzung, nach mehreren Analysen, durch die Formel $C_{12}H_{10}O_2$ ausgedrückt ist. Er ist leichter als Wasser und besitzt einen unangenehmen Geruch, welcher allein hinreicht, den schlechten Geschmack der Alkohole zu erklären. Die Behandlung dieses Körpers mit Phosphorsuperchlorür gab kein Resultat, welches gestattete, denselben für einen Alkohol zu halten.

Die zwischen 140° und 200° übergehenden Portionen wurden mit concentrirter Kalilösung auf 100° erhitzt. Nach 40 Stunden war die Reaction beendigt, man decantirte die obere Schicht, die zwischen 94 und 135° fast vollständig überging (Aethyl-, Butyl-, Amylalkohol), während eine geringe Menge zwischen 140 — 190° destillirte; in dieser Portion wurden Capronalkohol und Caprylalkohol vergeblich gesucht. Die zwischen 190 und 202° destillirende Portion bestand aus dem oben erwähnten Körper $C_{12}H_{10}O_2$. Das Thermometer stieg nicht über 210°, bei welcher Temperatur alles ohne Zersetzung überging.

Die mit dem Kali verbundenen Säuren wurden mit verdünnter Schwefelsäure abgeschieden und der fractionirten Destillation unterworfen. Die Mischung kam bei 200° in's Sieden und das Thermometer stieg bis 280 und 290°. Bei dieser Temperatur schwärzte sich die Masse und wurde nach dem Erkalten fest.

Durch die fractionirte Destillation wurde ein zwischen 255 und 266° übergehendes Produkt abgeschieden; dasselbe ist sauer, wird bei + 13° fest und schmilzt bei 18°. Seine Dichte ist 0,903 bei 21°; es krystallisirt in Blättchen von mattweisser Farbe.

Zwei Analysen des bei 255° übergehenden Produkts gaben: die eine C = 68,72 und H = 11,58; die andere C = 68,20 und H = 11,57. Man kann das Produkt als Pelargonsäure ansehen, die C = 68,35 und H = 11,39 enthält. Durch Behandlung desselben mit Chlorwasserstoffgas und Alkohol wurde auch der Pelargonsäureäther $C_{22}H_{22}O_4$ erhalten.

Ferner kann leicht eine zweite Säure abgeschieden werden, die Caprylsäure $C_{16}H_{16}O_4$ ist. Sie erstarrt bei — 3°, schmilzt bei + 5° und kocht bei 238°. Ihre Dichte ist 0,905 bei 21°. Die Analyse ergab: C = 66,7, 66,3 und 66,9; H = 11,38 und 11,58. Die Formel verlangt C = 66,6 und H = 11,11.

Die zwischen 185 und 225° siedenden Säuren, welche bei — 10° nicht erstarren, sind nur in sehr geringer Menge in diesem Theile der Mischung enthalten. Die Analysen machten die Gegenwart eines Gemenges von Oenanthyl- Capron- und Valeriansäure wahrscheinlich.

Versuche mit dem durch Destillation des Krappalkohols erhaltenen Oele führten zur Abscheidung eines bei 210° übergehenden Produkts. Dasselbe wird bei 35° fest und enthält C = 77,08 und H = 11,76. Es wurde durch 50stündige Behandlung mit Kalilauge bei 100° nicht verändert.

XXXVIII.

Ueber den Talg der *Brindonia indica.*

Von

J. Bouis und **d'Oliveira Pimantel.**

(Compt. rend. 1857. t. XLIV. (No. 26.) p. 1355.)

Die *Brindonia indica* gehört zur Familie der Guttifere sie ist von Du Petit-Thouars unter diesem Namen beschrieben worden, und schon im 16. Jahrhundert hat d

Portugiese Garcia da Hortà eine genaue Beschreibung der Brindonienfrüchte gegeben.

Das Pericarpium der Frucht dient zu Goa als pikantes Gewürz; der blutrothe saure Saft wird in den warmen Ländern zur Bereitung von erfrischenden Limonaden benützt.

Durch Auspressen unter Anwendung von warmem Wasser erhält man aus den Samen einen vegetabilischen Talg, der als Nahrungsmittel, zu Einreibungen und von den Armen als Leuchtmaterial benützt wird. Er könnte gewiss auch zu Luxuskerzen dienen; ich habe daraus reines vegetabilisches Stearin, das bei 70° schmelzende Stearinsäure gab, erhalten. Die Früchte haben das Ansehen und die Grösse der gewöhnlichen Bohne, sie sind sehr convex und von rothbrauner Farbe und fast geschmacklos. Ihre dünne Samenhaut adhärirt sehr an dem Kerne. Jeder Same wiegt ohngefähr 0,245 Grm. und enthält 1,72 p. C. Stickstoff und 2,58 p. C. Fett.

In dem getrockneten Zustande, wie sie zu uns kommen, geben sie beim Pressen nichts, zerkleinert man sie aber, und behandelt sie mit Wasserdampf, so erweichen sie sich und geben nun beim Pressen ein Fett, das wie Talg beim Erkalten fest wird. Aus den getrockneten Körnern kann man 30 Procent Fett ausziehen. Der mit Aether erschöpfte Presskuchen ist röthlichbraun und giebt an alkoholhaltiges oder alkalisches Wasser eine sehr schön rothe Substanz ab, welche in der Färberei vielleicht anzuwenden wäre. Dieser Farbstoff ist löslich in Wasser und Alkohol aber unlöslich in Aether und Säuren.

Das rohe Fett ist fast weiss, schmilzt bei 40° und wird bei etwas niedrigerer Temperatur fest. Es ist unlöslich in kaltem und sehr wenig löslich in kochendem Alkohol. Durch Kalk und durch Bleiglätte wird es sehr gut verseift unter Abscheidung von Glycerin; Kali und besonders Natron verseifen es leicht und liefern vorzügliche Seifen, welche mit Säure zersetzt sehr schön krystallisirte Fettsäuren geben, von welchen die eine flüssig ist und Oleïnsäure zu sein scheint; die andere ist fest und macht 50 Proc. des Totalgewichts aus.

Die durch Pressen erhaltene und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Säure erscheint in sehr schönen, perlmutterglänzenden Blättchen; ihr Schmelzpunkt liegt bei 70°, bei 69,2° erstarrt sie zur krystallinischen Masse. Ihre Zusammensetzung entspricht genau der Formel:

$$C_{36}H_{36}O_4.$$

Sie ist also Stearinsäure, wie sich auch aus den Eigenschaften des Blei- und Silbersalzes und des Aethers der Säure ergab. Wir suchten nun das reine Stearin zu erhalten.

Zahlreiche Versuche zeigten, dass das Stearin des Talges ein nicht zu trennendes Gemenge ist. Das nach Le Canu's Verfahren dargestellte oder mit Benzin gereinigte und oft umkrystallisirte Stearin gab beständig eine Säure, deren Erstarrungspunkt unter dem des Stearins liegt; und je mehr das Stearin gereinigt wird, um desto weniger ist sonderbarer Weise die Säure krystallisirt.

Da wir so leicht reine Stearinsäure aus der *Brindonia* erhielten, so versuchten wir, ob uns dies auch mit Gewinnung von reinem Stearin aus der Frucht gelänge und behandelten zu dem Zwecke das rohe Fett auf gewöhnliche Weise, trugen dabei aber Sorge, nach jeder Krystallisation durch Auspressen die Mutterlauge zu entfernen.

Das reine Stearin ist sehr weiss und krystallisirt in perlmutterglänzenden strahligen Warzen, über welchen sich sehr zarte Nadeln erheben. Es schmilzt bei niederer Temperatur zur farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten zur aufgetriebenen Masse erstarrt, welche durchsichtige Theile und weisse, wie wasserhaltig erscheinende Theile enthält; letztere verlieren aber nicht bei 115° an Gewicht und die Zusammensetzung beider Theile ist dieselbe.

Das geschmolzene Stearin ist viel durchsichtiger als das aus Talg erhaltene und ist sehr spröde. Beim Verseifen giebt es direct eine bei 70° schmelzende Säure. Seine Zusammensetzung ist:

$$C_{114}H_{110}O_{12} = 3(C_{36}H_{36}O_4) + C_6H_8O_6 - 6HO.$$

Diese Formel erfordert 95,73 p. C. Stearinsäure, wir haben 95,72 erhalten; sie zeigt zugleich auch, dass das natürliche Stearin Tristearin ist.

XXXIX.

Notizen.

1) *Ueber das Xanthoxylin.*

Zu seinen frühern Mittheilungen über diesen Körper (S. dies. Journ. LXI, 496) fügt J. Stenhouse (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIV, 236) noch folgende neue Thatsachen:

Das Oel und Stearopten wurden aus dem zerquetschten Samen des japanischen Pfeffers mit Wasser abdestillirt. Das vom Wasser getrennte und stark abgekühlte Oel setzte den grössten Theil des Stearoptens (Xanthoxylin) krystallisirt ab.

Bei der Destillation des Oels ging dessen grösster Theil bei 130° C. über und zwar frei von Xanthoxylin; der Rückstand schied nach längerem Stehen im lose bedeckten Glas Stearopten ab.

Das bei 130° Abdestillirte wurde über Chlorcalcium entwässert, über Kalihydrat rectificirt und zuletzt über Kalium und Natrium destillirt. Auf diese Art erhält man ein Oel von 160° C. Siedepunkt und der Zusammensetzung des Terpenthinöls. Der Verf. nennt diesen Kohlenwasserstoff *Xanthoxylen*. Er ist farblos, bricht das Licht sehr stark, riecht angenehm aromatisch und giebt mit Chlorwasserstoff keine krystallisirte Verbindung.

Das mehrmals aus Alkohol umkrystallisirte Xanthoxylin bildet grosse seidenglänzende Krystalle, die ganz rein nur schwach wie Stearin riechen und schwach aromatisch schmecken, bei 80° schmelzen und bei 78° erstarren, unzersetzt destillirbar sind, sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether lösen und aus $C_{10}H_6O_4$ bestehen.

			Berechnet.	
C	60,88	60,91	61,11	61,22
H	6,31	6,11	6,00	6,12

Die alkoholische Lösung des Xanthoxylins fällt weder Blei- noch Silbersalze. Salpetersäure verwandelt das Stearopten in Oxalsäure.

Der vermeintliche Stickstoffgehalt des Xanthoxyl (S. a. a. O. p. 497) muss aus dem Reinigungsmittel, d Ammoniak, hergerührt haben; reines Xanthoxylin ist von Stickstoff.

---

2) *Ein neues Anilid der Salicylsäure*

wird von L. Schischkoff (*Compt. rend.* 1857 *t. XLV* (*No p.* 272) beschrieben. Wenn man unter gewöhnlichem Dr gleiche Volumina Salicylsäure und Anilin erhitz, so be achtet man bald eine Ausscheidung von Wasser, flüssige Masse wird beim Erkalten fest. Der so erhalt Körper ist unlöslich in Wasser, sehr löslich in Alko und krystallisirt in schönen Krystallen von hellgelber Far Die Substanz schmilzt unter 100°.

Durch Behandlung dieses Körpers mit Säuren o Alkalien werden die ursprünglichen Körper regenerirt, v beweisst, dass die neue Verbindung durch die Form repräsentirt werden kann: $C_{14}H_6O_4 + C_{12}H_7N - H_2O_2$.

Die Analyse gab folgende Resultate:

	I.	II.	Berechnet.
C_{26}	78,70	78,60	79,10
H_{11}	6,00	6,00	5,50
N	7,06	—	7,10
O_2	—	—	8,30
			100,00

Dieser Körper ist isomer mit dem Benzanilid, von d er sich durch seine Eigenschaften vollkommen un scheidet. Eine alkoholische Lösung des Salicylanilid w nicht durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

---

3) *Zersetzung des Schwefelcyanäthyls durch Alkalien.*

Die von Löwig beobachtete Zersetzung des Schwe cyanäthyls in Ammoniak und kohlensaures Alkali ne Schwefeläthyl war mit der Formel nicht wohl im Einkl zu bringen, wenn nicht noch eine andere Verbindung da

sich bildete. A. Brüning hat die Lösung für das Räthsel gefunden. (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIV, 198.)

Wenn Schwefelcyanäthyl mit Barytwasser oder Kalilauge längere Zeit in zugeschmolzenen Gefässen bei 100° erhalten wird, so findet man zwar nach wie vor zwei Schichten der Flüssigkeit, aber der ölige Körper, der oben auf schwimmt ist verändert. Er siedet weit über 100° und so weit die Analyse der nicht vorher gereinigten Substanz zu schliessen erlaubt, besteht er aus Zweifach-Schwefeläthyl.

	Gefunden.	Berechnet.
C_4	36,4	39,3
H_5	8,0	8,2
S_2	54,1	52,4

Damit stimmen namentlich seine Eigenschaften überein. Die wässerige Lösung enthält viel Cyankalium und cyansaures Kali, aber kein Schwefelkalium und Schwefelcyankalium. Demnach ist die Zersetzung so vor sich gegangen:

$2.(C_4H_5C_2NS_2)$ und $2\dot{K}=2.C_4H_5S_2,\dot{K}C\dot{y}$ und KCy.

---

4) Zersetzung des Jodoforms durch Kali.

Man hat nach Dumas' Vorgange angenommen, dass Bromoform und Jodoform dieselben Zersetzungsprodukte mit Kalilauge liefern wie das Chloroform. Da indess schon Hermann beobachtete (S. dies. Journ. LXVI, 373), dass Bromoform kein ameisensaures Kali gebe, so hat A. Brüning (Ann. d. Chem. und Pharm. CIV, 187) auch das Jodoform derselben Zersetzung unterworfen und ist ebenfalls zu dem Resultate gelangt, dass sich kaum Spuren ameisensauren Kalis nachweisen lassen.

Wenn Jodoform, in Alkohol gelöst, längere Zeit mit Kalilauge gekocht wird, so dass die Dämpfe wieder zurückfliessen, und hierauf die Hälfte dss Retorteninhalts abdestillirt wird, so erhält man ein Destillat von aromatischem Geruch, welches durch Wasserzusatz röthliche Oel-

tropfen abscheidet. Diese über Chlorcalium getrocknet und einmal rectificirt bestanden in 100 Theilen aus:

			Berechnet.
C	4,39	4,59	4,36
J	93,55	92,84	92,35
H			0,36
O			2,91

am einfachsten entsprechend der Formel C_2HJ_2O. Die Dampfdichte 9,55 (berechnet zu 4 Vol. 9,5) stimmt ebenfalls damit überein. Das spec. Gewicht der Verbindung ist 3,345 und der Siedepunkt 181—182°, bei —6° krystallisirt sie. Frisch dargestellt ist sie farblos, am Lichte färbt sie sich röthlich, in Alkohol und Aether löst sie sich leicht, in Wasser nicht, ertheilt jedoch letzterem ihren Geruch. Wird sie längere Zeit in verschlossenen Gefässen mit Alkali der Siedehitze ausgesetzt, so bildet sich Jodalkali und ameisensaures Salz. Aus der erwärmten alkoholischen Lösung fällt durch salpetersaures Silberoxyd sogleich Jodsilber und später metallisches Silber.

Die rationelle Zusammensetzung der Verbindung lässt sich auf zweifache Art betrachten: entweder als ein Oxyjodid des Formyls $C_2H\overset{J_2}{O}$, oder als ein Oxyd des Radicals $C_2\overset{H}{J_2}$, des Bijodmethyls.

5) *Ueber Teträthylharnstoff.*

Die Voraussetzung Hofmann's, dass der aus Teträthylammoniumoxyd und Harnsäure entstehende krystallinische Körper Teträthylharnstoff sei, scheint sich nach A. Brüning's Versuchen (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIV, 200) nicht zu bewahrheiten. Der Verf. stellte aus Jodäthyl und Ammoniak das Gemenge der Basen dar, fällte nach Abdestillation der flüchtigen Basen aus dem Rückstand durch alkoholische Jodlösung das Pentajodid und zersetzte dieses durch schweflige Säure. Aus der Lösung wurde durch Eindampfen und Behandlung mit Silberoxyd die

Jodwasserstoffsäure und mit Barythydrat die freie Schwefelsäure entfernt, worauf man die neutrale Lösung des schwefelsauren Teträthylammoniumoxyds mit cyansaurem Kali eindampfte und den Rückstand mit Alkohol auszog. Das alkalische Filtrat lieferte, über Schwefelsäure verdunstet Krystalle, die bei Zusatz von Salpetersäure aufbrausten und wohl ausgebildete Krystalle eines Salzes abschieden, welches salpetersaures Teträthylammoniumoxyd war, denn die Zersetzung durch Salzsäure und Platinchlorid gab ein Salz von der Zusammensetzung des Teträthylammonium-Platinchlorids.

Demnach hatte sich die Harnsäure mit den Elementen des Wassers in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt und bleibt noch die Frage unerledigt, ob sich Harnstoffe mit 4 Aeq. Alkoholradical bilden können.

6) *Ueber das bei der Milchsäuregährung entstehende Gummi.*

Bei der Darstellung der Milchsäure nach Bensch's Vorschrift (S. dies. Journ. XL, 423) bilden sich bekanntlich zu Zeiten auch Mannit und Gummi neben noch andern Produkten. Das Gummi hat A. Brünnig (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIV, 197) rein dargestellt und analysirt. Es wurde das wässrige Filtrat vom Rückstand des Milchsäuretopfes zuerst mittelst Schwefelsäure von seinem Kalk befreit und das Filtrat mit Alkohol vermischt. Dabei schied sich das Gummi aus, welches durch mehrmaliges Lösen in mit Salzsäure angesäuertem Wasser und nachheriges Fällen mit Alkohol gereinigt wurde. Die Analyse des bei 130° getrockneten Gummis lieferte als Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_{10}$, in 100 Th.:

		Berechnet.
C	43,61	44,44
H	6,25	6,17

Dieses Gummi dreht in wässriger Lösung die Polarisationsebene nach rechts, reducirt aber nicht alkalische Kupferlösung, sondern giebt damit einen im Kochen hellblau bleibenden Niederschlag. Durch Behandlung mit

Salpetersäure giebt es keine Schleimsäure und unterscheidet sich demnach sowohl vom Dextrin als vom Arabin.

---

7) *Verhalten des Jodäthyls zu den Silbersalzen einiger unorganischer Säuren.*

Nach H. B. Nason (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIV, 126) liefert Jodäthyl mit nachgenannten Silbersalzen keine Aethyloxydverbindung, sondern anderweitige Zersetzungsprodukte. Die der Einwirkung zu unterwerfenden Substanzen wurden in Glasröhren eingeschmolzen und entweder kalt oder im Wasserbad behandelt.

Molybdänsaures Silberoxyd (bereitet durch Fällung salpetersauren Silberoxyds mit molybdänsaurem Ammoniak) wird bläulich und riecht nach einigen Tagen nach Aether.

Arsenigsaures Silberoxyd färbt sich zuerst dunkel, dann hellbraun, die Lösung enthält ebenfalls Aether.

Arsensaures Silberoxyd geräth nach einigen Minuten ins Kochen, die Lösung enthält Aether und freie Arsensäure. Aehnlich gestaltet sich das Resultat mit antimonsaurem, zinnsaurem und borsaurem Silberoxyd bei Behandlung in der Wärme.

Neutrales chromsaures Silberoxyd erhitzte sich unter Grünfärbung dermassen, dass die Röhre explodirte. Dabei war der Geruch nach Aldehyd bemerkbar. Zweifach chromsaures Silberoxyd (durch doppelte Zersetzung bereitet) zeigte nicht so heftige Einwirkung und färbte sich gelb. Bei dem Zerspringen der Röhre wurde Geruch nach Aldehyd bemerkbar.

Tellursaures Silberoxyd lieferte freie Tellursäure und Aether.

Schwefelsaures Silberoxyd zersetzte sich namentlich beim Erwärmen völlig in schwefelsaures Aethyloxyd, welches durch Aether ausziehbar war.

Schwefelsilber und Schwefelcyansilber lieferten bei 100° Schwefeläthyl und Schwefelcyanäthyl.

---

8) *Leimgewinnung aus Leder.*

Behandelt man dünnere Sorten Leder, sogenanntes Oberleder, in einem Papin'schen Digestor mit 15 p. C. Kalkhydrat und viel Wasser unter einem Druck von etwa zwei Atmosphären, so verbindet sich die Gerbsäure mit dem Kalk und man erhält nach J. Stenhouse (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIV, 239) eine concentrirte Leimlösung. Die Ausbeute an Leim schwankt zwischen 15 und 36 p. C. je nach den verschiedenen Sorten Leder.

Die Vermuthung, dass auch das dickere Leder, sogenanntes Sohlleder, sich eben so verhalten würde, bestätigte sich nicht, im Gegentheil gab dieses nur Spuren von Leim. Daraus ergiebt sich, dass jene beiden Lederarten ganz verschiedene chemische Constitution haben müssen, und diese wiederum lässt sich nur aus der verschiedenen Behandlungsweise beim Gerben erklären. Bekanntlich werden die dünneren Sorten Leder in wenigen Wochen gahr, während die dickern Arten bis 18 Monate in der Lohgrube bleiben Aus diesem verschiedenen Verhalten der beiden Lederarten geht auch hervor, dass die Abkürzung der Gerbezeit bei den dickern Sorten zu keinem guten Resultat geführt hat, weil es wesentlich auf die lange Zeit der Maceration ankommt. Auch die dünneren Sorten Leder scheinen nach längerer Zeit eine ähnliche Umwandlung zu erleiden, denn sie geben dann im Digestor nur wenig Leim. Luft und Feuchtigkeit scheinen diese Veränderung sehr zu begünstigen, da altes Schuhwerk nur wenig Leim liefert.

Ein Verlust an Stickstoff ist nicht die Ursache der Umwandlung, denn neues Sohlleder, altes und neues Oberleder enthielten nahezu dieselbe procentige Menge Stickstoff.

Die einzige praktische Verbesserung in der Beschleunigung des Gerbens hat sich darin gezeigt, dass die Häute öfters aus der Lohgrube herausgenommen und theilweise getrocknet wurden. Dadurch tropften die erschöpften Lohbrühen ab, und die Häute waren Luft und Feuchtigkeit abwechselnd ausgesetzt, was vortheilhaft zu wirken scheint.

Der Verf. glaubt nicht, dass die oben erwähnte Methode der Leimbereitung mit Vortheil technisch anzuwenden sei, da selbst die dünnen Ledersorten einen zu hohen Handelswerth haben.

---

9) *Ueber den Einfluss der Verdünnung bei gewissen Titrirbestimmungen.*

Diesen Einfluss, den schon Casselmann (s. dies. Journ. LXVII, 179) bei der Anwendung des zweifach chromsauren Kali's beobachtete, hat C. Mohr (Ann. d. Chem. u. Pharm. CV, 53. 57) rücksichtlich der Einwirkung des Jods auf gewisse Verbindungen zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht.

Während eine mässig concentrirte Lösung von Eisenchlorid durch Krystalle von Jodkalium so vollständig in Eisenoxydulsalz übergeführt wird, dass nach Wegnahme des ausgeschiedenen Jods mittelst unterschwefligsauren Natrons bei Zusatz von Cyankalium und Aetzkali eine klare Lösung von Blutlaugensalz entsteht, ist dies in einer verdünnten Lösung nicht der Fall. Denn ist z. B. das Verhältniss von $FeCl_3$ zum Lösungsmittel = 1 : 92, so werden nur $95^1/_2$ p. C., und ist es wie 1 : 169, so werden nur 75,8 p. C. vom vorhandenen Eisenchlorid durch Jod angezeigt. Dabei tritt die Erscheinung der Nachbläuung, nachdem das freie Jod schon durch unterschwefligsaures Natron völlig entfernt war, in verdünnten Lösungen so schnell und andauernd ein, dass der Punkt der beendigten Reaction kaum festzuhalten ist. Die Grenze der gegenseitigen Einwirkung fand der Verf. bei einer Verdünnung von 1 $FeCl_3$ mit 12289 Wasser, dann brachte Jodkaliumlösung gar keine Bläuung hervor; wurde jedoch die Eisenchloridlösung (5 C. C. enthaltend 0,0415 Grm. $FeCl_3$) zuerst mit der Jodkaliumlösung (5 C. C. enthaltend 0,5 Grm. Salz) und dann mit dem Wasser bis zu der angegebenen Verdünnung von 12289 vermischt, so verschwindet die anfänglich entstandene Bläuung nicht.

Dieses Verhalten ist von Wichtigkeit für die bisher vorgeschlagene Titrirmethode des Eisens von Streng (s. dies. Journ. LXV, 184) und ermahnt zur vorsichtigen Anwendung derselben.

Die bisherige Angabe über die Indifferenz einer Eisenoxydulsalzlösung gegen Jod fand der Verf. nicht mehr bestätigt in verdünnter Lösung und es ist gleichgültig, ob die Verdünnung vor oder nach dem Zusatz der Jodlösung geschieht.

Verhalten des Jods und Jodkaliums zu den Doppelcyanüren des Eisens und Kaliums. Die Umwandlung des Kaliumeisencyanürs in Cyanid ist durch Jod niemals vollständig zu bewerkstelligen, mag man mit concentrirten oder verdünnten Lösungen arbeiten. Die mit überschüssigem Jod versetzte Lösung wird bei Zusatz von Stärkelösung grün und erst nach Verdünnung oder Einwirkung eines reducirenden Stoffs blau. In Bezug auf die Wirkung des Jods zeigte sich, dass mit zunehmender Verdünnung der Lösung mehr Jodlösung verbraucht wurde, auch wenn man zweifach kohlensaures Natron zugesetzt hatte. Mit Salzsäure vermischte Blutlaugensalzlösung wurde durch Jod nur ganz unbedeutend verändert, und eine mit Zinkvitriollösung versetzte gar nicht.

Kaliumeisencyanid in concentrirter Lösung scheidet aus Jodkalium viel Jod ab, in verdünnter Lösung gar nichts und das in concentrirter ausgeschiedene Jod wird sogar beim Verdünnen wieder gelöst. Dieses erklärt sich so:

I. $2.(2KCy + FeCy)$ u. $J = 3KCy + FeCy_3$ u. KJ.

II. $3KCy + FeCy_3$ u. $KJ = 2(2KCy + FeCy)$ u. J.

Eine kalt mit Jod gesättigte Kaliumeisencyanürlösung nimmt beim Erwärmen noch mehr Jod auf und zeigt dann die gelbe Farbe des Cyanids, scheidet aber beim Erkalten wieder Jod aus.

Verdünnte Kaliumeisencyanidlösungen scheiden aus Jodkalium Jod ab, wenn sie mit concentrirter Salzsäure versetzt werden, bis zu einer gewissen Grenze; die Nachbläuung macht die genaue Bestimmung jedoch unsicher. Wenn aber concentrirte Lösung des Salzes mit Jodkalium und Salzsäure versetzt wird, so lässt sich nachher mit

Wasser reichlich verdünnen, ohne in beträchtliche Fehler zu verfallen, und darauf beruht Lenssen's Methode. Bei Wiederholung der Versuche fand der Verf. übrigens noch grössere Schwankungen als Lenssen.

Auf die völlige Indifferenz des Zinkeisencyanürs gegen Jod und die Löslichkeit des Zinkeisencyanids in Salzsäure lässt sich eine Titrirmethode des Kaliumeisencyanids begründen. Man giebt zu dessen verdünnter Lösung Jodkalium und Salzsäure bis zum Vorwalten, hierauf Ueberschuss eisenfreier Zinkvitriollösung; stumpft dann mit zweifach kohlensaurem Natron in geringem Ueberschuss ab, und titrirt mit überschüssiger unterschwefligsaurer Natronlösung und rückwärts mit Stärke und Jodlösung aus. Nach dem Zusatz des unterschwefligsauren Salzes scheidet sich rein weisses Zinkeisencyanür aus und die beendigte Reaction lässt sich scharf erkennen.

Man darf bei diesem Verfahren nicht ohne Weiteres zur Kaliumeisencyanidlösung Zinkvitriol setzen, sonst scheidet sich etwas Zinkeisencyanid mit dem Cyanür nachher aus. Darum ist erst der Zusatz von Salzsäure und die nachherige Abstumpfung nöthig. Die Analysen, die der Verf. als Belegproben anführt, zeigen genaue Uebereinstimmung mit der Rechnung.

10) *Trennung der Magnesia vom Lithion.*

Die Methode der Scheidung der Magnesia von Kali und Natron mittelst Quecksilberoxyds hat J. W. Mallet auch auf das Lithion anzuwenden versucht (Sillim. Amer. Journ. XXIII, No. 69, 430; XXIV, No. 70, 137.) Indess waren die Resultate durchaus ungenügend, mochte man die Chloride mit krystallinischem oder gefälltem Quecksilberoxyd glühen, oder mochte man nur bei 100° digeriren oder auch ein wenig glühen.

Die Versuche zeigten, wenn in Porcellantiegeln operirt wurde, stets einen grossen Ueberschuss an Magnesia und dieser rührte von Kieselsäure, Lithion und Thonerde her,

und andererseits einen starken Verlust an Lithion. Das Chlorlithium wird nämlich schon bei mässiger Temperatur durch Quecksilberoxyd zerlegt und das freie Lithion greift heftig das Porcellan an. Aus demselben Grunde kann man auch nicht in Platintiegeln arbeiten.

Dagegen hat der Verf. gefunden, dass die Trennung der beiden Oxyde leicht und hinlänglich genau gelingt durch Baryt- oder Kalkwasser. Die Versuche ergaben stets einen kleinen Ueberschuss auf Seiten des Lithions und der Verf. setzt diesen auf Rechnung des mit durch's Filter gegangenen schwefelsauren Baryts (wenn man Baryt als Trennungsmittel wählte) oder des Kalkoxalats (wenn Kalkmilch zur Scheidung diente).

---

11) *Neue Bildungsart des Stickstofftitans.*

Die merkwürdig starke Verwandtschaftskraft zwischen Titan und Stickstoff, welche Wöhler und Deville schon anderweitig beobachteten (s. dies. Journ. LXXIII, p. 104.) zeigt sich auch in folgendem von Wöhler angestellten Versuch: (Ann. d. Chem. u. Pharm. CV, 108).

Wenn der Dampf von Titanchlorid durch ein stark glühendes Glasrohr geleitet wird, in dessen vorderem Theile Salmiakstücke liegen, so dass der Chlortitandampf diese zuerst trifft, so überzieht sich sogleich die innere Wand des Glasrohrs mit kupferhaltigen metallglänzenden Stickstofftitan Ti_3N_2 und Chlorwasserstoff wird frei.

---

12) *Verhalten des Antimonwasserstoffs zu Schwefelkohlenstoff.*

Wenn getrocknetes Antimonwasserstoffgas durch kalt gehaltenen Schwefelkohlenstoff und hierauf durch eine stark glühende Röhre geleitet wird, so scheiden sich nach Dr. J. Schiel (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIV, 223) in der Röhre Schwefelantimon, Schwefel und eine Spur Kohle ab und das aufgefangene Gas besteht aus Wasserstoff,

Schwefelwasserstoff und Sumpfgas neben ein wenig Schwefelkohlenstoffdampf.

Das zu den Versuchen verwendete Antimonwasserstoff bestand aus Wasserstoff mit einigen Procenten Antimonwasserstoff und war bereitet durch Einwirkung von Salzsäure auf eine Legirung aus gleichen Theilen Zink und Antimon. Legirungen von Antimon mit Kalium oder Natrium geben reichere Ausbeute an Antimonwasserstoff.

Das zu der Zinklegirung verwendete Antimon war arsenfrei und nach Liebig's Vorschrift mit der Abänderung dargestellt, dass während der dritten Schmelzung mit $1^1/_2$ Th. Soda (auf 16 Th. des ursprünglichen Materials [*Antimon. crud.*]) innerhalb der $1^1/_2$ Stunden mehrmals ein wenig Salpeter zugesetzt und mit einem Pfeifenstiel gehörig umgerührt wurde. Denn wenn antimonsaures Natron in inniger Berührung mit arsenhaltigem Antimon kommt, so oxydirt sich das Arsen auf Kosten des Natronsalzes, dessen Antimonsäure zu Antimon wird, während Arsensäure mit dem Natron sich verbindet.

---

13) *Die Reinigung der fluorhaltigen Schwefelsäure*

gelingt nach J. Nicklès (*Compt. rend.* 1857. *XLV*, (*No.* 7.) *p.* 250) auf folgende Weise:

Man bringt dieselbe in eine Porcellanschale oder besser noch in den abgesprengten Bauch einer Retorte, verdünnt sie mit dem doppelten Volumen Wasser und setzt die Schale in ein Sandbad oder Bad von Eisenfeilspähnen, in welchem man sie erhitzt, bis in dem Innern der Flüssigkeit eine leichte Bewegung zu bemerken ist, oder bis man mit der Hand das Gefäss nicht mehr berühren kann. Dabei ersetzt man das verdampfte Wasser und concentrirt die Flüssigkeit, sobald die Operation beendet ist, was nach 15 Stunden der Fall sein kann.

Ehe man aber die Säure für rein annimmt, muss sie noch auf folgende Weise geprüft werden:

30 Grm. derselben werden in einen Platintiegel gebracht, der weit genug ist, das doppelte Volumen zu fassen, darauf

10 Grm. Wasser zugesetzt, und der Tiegel schnell mit einer Bergkrystallplatte zugedeckt. Diese wird auf die Weise vorbereitet, dass man sie auf der einen Seite mit Wachs überzieht und in diesen Ueberzug einige geometrische Figuren, in jedem Falle regelmässige Figuren einzeichnet, damit man nach ihrem Erscheinen sicher ist, dass sie nicht zufällig hervorgebracht sind. Die Platte von Bergkrystall muss, während sie auf dem Tiegel liegt, mit einer öfters erneuerten Schicht Wasser gut gekühlt werden. Im Momente der Berührung des Wassers mit der Schwefelsäure verdampft ein Theil des ersteren und condensirt sich an der erkalteten Platte; dies ist eine nothwendige Bedingung, denn der leichte Thau nimmt die Fluorwasserstoffsäure auf, welche bekanntlich weniger stark reagirt, wenn sie frei von Feuchtigkeit ist.

Wenn die Säure so verdünnt ist, dass sie sich bei neuem Wasserzusatz nicht mehr erwärmt, so erhitzt man sie über der Lampe oder im Sandbade so lange, bis man den äusseren Theil des Tiegels nicht mehr mit der Hand berühren kann. Nach Verlauf von zwei Stunden kann bei dieser Behandlung die Reaction als beendigt angesehen werden. Man reinigt dann die Krystallplatte und lässt erkalten. Bemerkt man mit blossem Auge keine Aetzung, so behaucht man die Platte, worauf die etwa eingeätzten Figuren sichtbar werden und es so lange bleiben, als die condensirte Wasserschicht des Hauches anhaftet.

Hat man kohlensauren Kalk oder Baryt zur Verfügung, von dem man weiss, dass er frei von Fluor und von Kieselerde ist, so kann mit diesen kohlensauren Verbindungen noch genauer die Säure geprüft werden, indem man einige Grammen der Verbindung mit einigen Tropfen Wasser befeuchtet und sie dann mit der Säure behandelt. Der Versuch ist in Zeit einer halben Stunde vollendet, besonders wenn man die Reaction durch Wärme unterstützt.

Diese letzte Art der Prüfung, auf eine partielle Neutralisation der zu prüfenden Schwefelsäure gegründet, ist noch empfindlicher und kürzer, als die vorhergehende.

14) *Der Kupferglimmer von Altenau*

besteht nach G. Ramdohr (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIII, 189) aus einer bestimmten Verbindung von Antimonoxyd, Nickeloxydul und Kupferoxyd, wie es schon Rammelsberg und Borchers gefunden haben. Indessen weichen die relativen Mengen der drei Bestandtheile so von den Resultaten der anderen Analytiker ab, dass der Verf. die Formel $\dot{R}_{18}\ddot{S}b$ diesem Hüttenprodukt zutheilt, während Rammelsberg und Borchers die Formel $\dot{R}_{12}\ddot{S}b$ geben.

Die zur Analyse verwandte Substanz hat der Verf. aus einem Kupfer von der Altenauer Hütte abgeschieden, indem er mit verdünnter Salpetersäure das Kupfer löste und den ausgeschiedenen Glimmer mit Weinsäure im Gemenge mit verdünnter Salzsäure behandelte. Das spec. Gew. der Substanz war = 5,804.

Die Analyse geschah auf folgende Methode, welche bekanntlich nicht die günstigste zur Trennung des Kupfers vom Antimon ist: Durch längeres Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali liess sich die Masse aufschliessen, so dass bei Zusatz von Salzsäure und Wasser völlige Lösung erfolgte. Antimon und Kupfer wurden durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen und durch Schwefelammonium von einander getrennt. Das Schwefelantimon, durch Salzsäure niedergeschlagen, wurde gewogen und in einem Theil davon der Schwefelgehalt ermittelt. Nickel- und Kupferoxyd bestimmte man wie gewöhnlich.

Das Resultat der Analyse ist in 100 Theilen:

$\ddot{S}b$	17,99
$\dot{C}u$	43,72
$\dot{N}i$	39,50
	101,31

XL.

che zur Ausmittelung der zur Frucht- g bei der Sommer-Gerste nothwendigen unorganischen Stoffe.

Vom

Fürsten zu **Salm-Horstmar.**

(Fortsetzung.)

(Vergl. dies. Journ. Bd. LXIV, p. 1.)

se Versuche wurden in fein zerschlagenem reinen stall angestellt, zu jedem Versuch 65 Grm. davon ıse aus filtrirtem weisen Wachs eingefüllt, nach- betreffenden Zusätze damit vermengt waren. Be- wurde mit destillirtem Wasser. Der Standort war ster eines nichtbewohnten Zimmers, welches die ɔnne hatte.

Wiederholungen zu vermeiden, bemerke ich, dass ı Zusätze

	0,02	Grm.	salpetersaures Kali,
	0,1	„	kohlensaurer Kalk,
	0,05	„	drittel phosphorsaurer Kalk
	0,02	„	schwefelsaurer Kalk
rieben	0,02	„	kohlensaure Talkerde
	0,04	„	basisch-phosphorsaures Eisenoxyd, welches fein zerrieben, mit etwas Bergkrystallpulver geglüht war,

n dieser Versuche genommen wurden, weshalb ich e *gewöhnlichen Zusätze* nennen werde. Die übrigen ch bei jedem Versuche besonders angeben.

nerkt muss noch werden, dass das salpetersaure it den in den Versuchen genannten andern in leicht löslichen Salzen jedesmal zusammen in ı. Wasser gelöst, der Bodenmischung zugesetzt , bevor der Samen eingelegt wurde. Ferner, dass

immer 3 Körner eingelegt wurden, von denen *nur eins*, das am besten keimende, stehen blieb.

Folgende Versuche wurden angestellt.

No. 1.

Zu den gewöhnlichen Zusätzen kamen:

0,003 Grm. salpetersaures Natron
0,001 „ Chlornatrium
0,004 „ Titan enthaltendes Eisenoxydoxydul.

Letzteres war dadurch erhalten, dass titansaures Kali in Oxalsäure gelöst, mit einer Auflösung von Eisenoxydhydrat in Oxalsäure vermischt — durch Sonnenlicht gefällt und der Niederschlag gewaschen, in einer Röhrenretorte bei Abschluss der Luft geglüht wurde, bis sich kein Gas mehr entwickelte.

Halm 12 Zoll lang *mit* Aehre *ohne* Frucht. 2 Nebensprossen bildeten sich, *nachdem* die Aehre des Haupthalmes gebildet war.

No. 2.

Zu den gewöhnlichen Zusätzen kam

0,003 Grm. salpetersaures Natron,
0,001 „ Chlornatrium,
0,0003 „ Chlorkalium,
0,005 „ Titaneisen (Iserin).

Halm 5 Zoll lang, 2 Nebensprossen.

Ohne Aehre.

Das erste Blatt wurde gelb und starb ab als das zweite Blatt erschien. Das zweite Blatt auffallend lang, gerade ausstehend, etwas zusammengedreht und an der Spitze abgestorben als das dritte erschien.

Die 5 Milligrm. Titaneisen waren also schon viel zu viel. Titan finde ich in der Ackererde, im Sand und im Lehm sehr allgemein verbreitet mit Eisen verbunden, daher dieser Zusatz.

No. 3.

Zu den gewöhnlichen Zusätzen kam

0,003 Grm. salpetersaures Natron,
0,001 „ Chlornatrium,
0,0003 „ Chlorkalium,
0,004 „ Eisenoxydoxydul (durch Glühen von oxalsaurem Eisenoxydul bei Abschluss der Luft erhalten). Das Eisen, welches zu dieser Darstellung diente, war durch Schwefelammonium gereinigt.

Die Pflanze dieses Versuchs wurde nur die ersten 3 Wochen mit destillirtem Wasser begossen, darauf aber begossen mit **100** *Grammen Wasser*, in welchem gelöst waren

0,01 Grm. salpetersaures Kali,
0,001 „ Chlornatrium,
0,0002 „ Chlorkalium.

Diese Pflanze war sehr kräftig.

Haupthalm **14** Zoll lang, mit einer Aehre, deren Blüthenspelzen so weit abstanden, dass man *Griffel* und *Staubbeutel* frei sehen konnte, was abnorm ist, weil bei der Gerste die Spelzen sonst eng geschlossen sind. Die Aehre stand aber frei aus der Blattscheide heraus.

Ohne Frucht.

Nach der Blüthe bildeten sich nach und nach 8 Nebensprossen bis zum Absterben der Pflanze.

No. 4.

Zu den gewöhnlichen Zusätzen kamen noch

0,003 Grm. salpetersaures Natron,
0,001 „ Chlornatrium,
0,004 „ Eisenoxydoxydul, dargestellt wie bei No. 3.

Halm **13** Zoll lang und 3 Nebensprossen von **10** Zoll Länge.

Ohne Aehre.

No. 5.

Zu den gewöhnlichen Zusätzen wurde zugefügt

0,004 Grm. salpetersaures Natron,
0,0005 „ des Salzrückstandes, welcher durch Ausziehen von **4** Loth geglühtem Bachsand mit Weingeist *erhalten* wurde. (Es sind Chlormetalle.)

0,0001 Grm. schwefelsaures Kali,
0,0001 „ schwefelsaures Natron,
0,00005 „ schwefelsaure Talkerde,
0,0005 „ Eisenoxydoxydul aus oxalsaurem Eisen dargestellt wie oben,
0,001 „ kohlensaures Manganoxydul.

Das 3. Blatt *fadenförmig* und an der Spitze vertr die 2 ersten Blätter geil und grün aber an der gelb. Darauf erholte sich die Pflanze wieder. Das nur 1 Zoll lang und an der Spitze wie abgebissen. auf entwickelte sich die Halmbildung kräftig.

Nachdem die Aehre schon lange in der Blatts sichtbar war entwickelte sich 1 Nebensprosse.

Halm 12 Zoll lang.

Die Aehre blieb von der letzten Blattscheide u

Ohne Frucht.

No. 6.

Zu den gewöhnlichen Zusätzen kamen

0,003 Grm. salpetersaures Natron,
0,001 „ Chlornatrium,
0,0015 „ Chlormetalle, welche sich durch *Weinge* 4 Loth geglühtem Bachsand ausziehen l
0,004 „ Eisenoxydoxydul aus oxalsaurem Eisen wie oben dargestellt,
0,001 „ kohlensaures Manganoxydul.

Die Pflanze wurde nur 1 Zoll lang, hatte 3 l das 3. fadenförmig.

Ohne Halm.

Es war die Wirkung *der zu viel* zugesetzten metalle.

No. 7.

Nebst den gewöhnlichen Zusätzen noch folgend

0,004 Grm. salpetersaures Natron,
0,0005 „ Chlornatrium,
0,0005 „ Eisenoxydoxydul, wie oben dargestell oxalsaurem Eisenoxydul,
0,001 „ kohlensaures Manganoxydul.

Die leicht auflöslichen Salze wurden zu diesem Versuch gelöst in dem bis auf 15 Grammen eingeengten *Wasserauszug* aus 4 Loth *geglühtem* Bachsand, welcher Bachsand *zuvor mit Weingeist* ausgezogen war.

Als die Aehre noch ganz grün war, zeigte sich eine Nebensprosse *am zweiten Knoten.*

Halm 11 Zoll lang.

Die Aehre blieb theilweise in der Blattscheide stecken, und als die Pflanze trocken war, zeigte sich, dass die Axe der Aehre unten wie ein Korkzieher gewunden war.

Ohne Frucht.

No. 8.

Nebst den gewöhnlichen Zusätzen:

0,002 Grm. salpetersaures Natron,
0,001 „ Chlornatrium,
0,0002 „ Chlorkalium,
0,002 „ Eisenoxydoxydul, wie oben dargestellt. Das Eisen, was zur Darstellung angewandt wurde, war durch Fällen mit Schwefelammonium gereinigt.
0,001 „ kohlensaures Manganoxydul.

Als die Aehre sich entwickelte, entstand ein Nebensprоss.

Halm 12 Zoll lang, schmächtig. Die Knoten *knieförmig*, der Halm etwas niederliegend, weil er schwach war und die Knieform an den Knoten an allen Knoten *gleiche Richtung* hatte.

Aehre mit langen Grannen, und ganz aus der Blattscheide heraus.

Ohne Frucht.

No. 9.

Ausser den gewöhnlichen Zusätzen noch:

0,002 Grm. salpetersaures Natron,
0,001 „ Chlornatrium,
0,002 „ Eisenoxydoxydul, wie oben dargestellt,
0,001 „ kohlensaures Manganoxydul.

Das 4. Blatt ganz fadenförmig und abgestorben, als die 3 ersten Blätter noch ganz grün waren und das 5. Blatt noch nicht entwickelt war.

Halm 11 Zoll lang. 3 Nebensprossen.

Ohne Aehre.

No. 10.

Ausser den gewöhnlichen Zusätzen noch

0,003 Grm. salpetersaures Natron,
0,0001 „ kohlensaures Natron,
0,0001 „ kohlensaures Kali,
0,001 „ Chlornatrium,
0,0003 „ Chlorkalium,
0,003 „ Eisenoxydoxydul, wie oben dargestellt,
0,001 „ kohlensaures Manganoxydul.

Halm 12 Zoll lang und am zweiten Knoten bildete sich ein Nebenspross.

Ohne Aehre.

No. 11.

Mit Ausnahme des phosphorsauren Eisenoxydes die gewöhnlichen Zusätze nebst:

0,003 Grm. salpetersaures Natron,
0,001 „ Chlornatrium.

Es *fehlte* also sowohl Eisen als Mangan.

Das vierte Blatt fadenförmig und vertrocknet, die 3 ersten Blätter an der Spitze abgestorben und kein fünftes Blatt erschien. Nachdem dieser Trieb fast abgestorben, zeigten sich 2 Nebentriebe, deren Blätter *grün* waren, die obersten Blättchen aber zusammengerollt.

Nachdem die Pflanze zwei und einen halben Monat vegetirt, starb sie ab.

Länge 5 Zoll, schlaff.

Ohne Aehre, *ohne* eigentliche Halmbildung.

Der Mangel an Eisen hat sich hier sehr deutlich ausgesprochen.

No. 12.

Mit den gewöhnlichen Zusätzen und

0,004 Grm. salpetersaurem Natron,
0,001 „ kohlensaurem Manganoxydul.

Halm 16 Zoll lang.
Die Aehre etwas in der Blattscheide steckend.
Ohne Frucht.

No. 13.

Mit den gewöhnlichen Zusätzen und
0,001 Grm. kohlensaurem Manganoxydul.
Diese *ohne* Natron gezogene Pflanze trug einen Halm von 12 Zoll Länge. Die Aehre blieb von der Blattscheide ganz umhüllt.
Ohne Frucht.

Resultat.

Es scheint also aus diesen Versuchen in Bergkrystall zu folgen, dass alle diese Zusätze nicht genügen zur Fruchtbildung bei der Gerste.

Dass es etwas Unorganisches ist, was hier fehlte, das haben meine früher mitgetheilten Versuche mit dieser Pflanze in gut geglühtem Bachsand genügend durch die nie fehlende Fruchtbildung bewiesen. Auch erfolgte die zahlreiche Fruchtbildung selbst dann noch, wenn dieser Sand sorgfältig geschlämmt, Stunden lang mit Schwefelsäure, die mit Wasser versetzt war, in Platina bis zum Kochen erhitzt wurde und dieser Sand wieder sorgfältigst gewaschen und geglüht. Mit den gewöhnlichen Zusätzen erfolgte dann die Fruchtbildung, in gleichen Gefässen und an gleichem Standort. — Es ist die Kohlensäure des Wassers und der Wurzeln, welche die zersetzbaren Mineralien des Sandes aufschliesst, folglich wird das noch zur Fruchtbildung Nothwendige wohl nur eine höchst kleine Menge sein.

Da es aber gerade die Fruchtbildung betrifft, so vermuthe ich, dass es zunächst irgend ein anderes phosphorsaures Salz ist und werde ich daher mit diesen, in sehr kleinen Mengen zugesetzt, die Versuche fortsetzen, obgleich ich früher mit *nachtheiligen* Folgen für die Pflanzen, Versuche damit anstellte, — aber keine so kleine Quantität nahm. — Die Pflanzen lehren uns das Grosse im Kleinen suchen.

Um über den Kreis der zur Fruchtbildung nothwendigen anorganischen Bestandtheile ins Klare zu kommen, erlaube ich mir es auszusprechen, dass mich die Herrn Chemiker sehr verbinden würden, wenn sie mir von einer Ackererde, in der sie *kein* Titan finden sollten, eine Probe im *rohen Zustand*, etwa 20 Grammen zu schicken die Güte haben wollen mit Angabe des Fundortes.

Coesfeld bei Münster, den 3. März 1858.

XLI.
Ueber Cerverbindungen.

Die Entstehung einer beständigen Verbindung zwischen Manganoxyd und Magnesia oder Zinkoxyd durch Glühen des Manganoxyduls mit einer der letztgenannten Basen liess muthmassen, dass auch Ceroxyd ein ähnliches Verhalten zeigen möchte und dadurch ein willkommner Weg eröffnet sein würde zur Bereitung oxydulfreier Ceroxydlösungen, mithin zur leichten Abscheidung des Cers von den andern Basen. Bunsen betraute daher Herrn Vogler mit der betreffenden Untersuchung, welche später J. Jegel weiter fortführte, und das Resultat derselben hat in der That die Voraussetzung bestätigt (Ann. d. Chem. u. Pharm. CV, 40).

Zur Bereitung reiner Cerlösung wird Cerit mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt und das dabei erhaltene graue Pulver in einem hessischen Tiegel so lange bei der Rothgluth erhalten, bis eine Probe sich eisenfrei löst. Das rothe sandige Pulver wird mit verdünnter Salpetersäure ausgekocht, etwaiges Eisenoxyd duraus durch vorsichtigen Zusatz von kohlensaurem Natron ausgefällt und dann scheidet man durch Schwefelwasserstoff Kupfer, Wismuth und Molybdän aus. Das Filtrat, welches nun noch etwas Phosphorsäure, Yttererde, Kalkerde und Magnesia enthält, wird mit einem dem genommenen Gewicht des Cerits gleichen Theil eisenfreien Bittersalzes vermischt und

kochend mit kohlensaurem Natron gefällt. Der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wird ein Paar Stunden lang schwach geglüht und hierauf mit concentrirter Salpetersäure erwärmt, in welcher sich alles Ceroxyd nebst Yttererde, Didymoxyd und Lanthanoxyd löst. Aus dieser Lösung erhält man grosse Rhomboëder eines rothen Doppelsalzes von salpetersaurem Ceroxyd und Didymoxyd mit dem Nitrat des Lanthanoxyds und der Magnesia, und wenn sich nichts mehr davon ausscheidet, so fällt beim Kochen der verdünnten Mutterlauge ein reines basisches Cersalz nieder. Zweckmässig scheidet man aus der rothen ursprünglichen salpetersauren Lösung sogleich das Cer als basisches Oxydsalz aus, indem man dieselbe stark verdünnt und Schwefelsäure hinzusetzt. Der gelblich weisse flockige Niederschlag wird durch Decantation ausgewaschen in concentrirter Säure gelöst und mit schwefliger Säure behandelt; bei Zusatz von Oxalsäure scheidet sich reines oxalsaures Ceroxydul aus. Die Mutterlauge vom Cerniederschlage enthält noch viel Cer und wird desshalb nochmals eben so wie beschrieben verarbeitet.

Diese Methode der Reindarstellung des Ceroxyduloxyds hat Jegel dahin vereinfacht, dass er die nicht bis zum Rothwerden erhitzten Ceritoxyde löst und, ohne das Eisen zuvor abzuscheiden, nach Zusatz einer grossen Menge Salzsäure sogleich mit Oxalsäure vermischt, wobei sich ein käsiger, dann körnig werdender Niederschlag von eisenfreiem Oxalat bildet, der nach dem Auswaschen mit seinem halben Gewicht *Magnesia alba* zum Brei angerührt und allmählich in einer Porcellanschale bis zum schwachen Glühen unter stetem Umrühren erhitzt wird. Das hierbei resultirende zimmtbraune Pulver enthält alles Cer als Oxyd, löst sich leicht in heisser Salpetersäure und diese Lösung kann wie oben verarbeitet werden oder auch zur Syrupsdicke eingedampft in eine grosse Menge etwas mit Salpetersäure angesäuerten Wassers gegossen werden, wobei sich basisch salpetersaures Ceroxyd abscheidet. Die Ansäuerung des Wassers mit Salpetersäure ist nöthig, weil sich das basische Nitrat in reinem Wasser ziemlich löst, daher auch das Waschwasser eben so angesäuert sein

muss. Die Aufbewahrung dieses Cerpräparats geschieht am besten unter Wasser, denn trocken oder gar geglüht wird es es in Säuren unlöslich.

Die zufolge der ersten Methode nach der Cerabscheidung erhaltene Flüssigkeit ist violett gefärbt, wie eine Lösung des übermangansauren Kalis und enthält eine höhere Oxydationsstufe des Didyms, die durch Alkohol, Weinsäure und schon durch Filtrirpapier reducirt wird. Wenn die salpetersaure Lösung, welche wesentlich nur noch Lanthan, Didym und Magnesia enthält, eingedampft wird, so scheiden sich schöne Krystalle eines Doppelsalzes jener Basen aus, die später beschrieben werden sollen.

Das reine oxalsaure Ceroxydul giebt, bei Luftzutritt geglüht ein weisses Oxyduloxyd, welches am Tageslicht einen schwachen Stich ins Gelbe zeigt. Beim Erhitzen wird es tief orangeroth, nach dem Erkalten wieder weiss. Salz- und Salpetersäure wirken wenig darauf ein, concentrirte Schwefelsäure löst es heiss mit orangerother, kalt mit hellgelber Farbe. In Wasserstoff geglüht wird das Oxyduloxyd ohne bemerkbaren Gewichtsverlust olivengrün In Salzsäure und Jodkalium löst es sich unter Jodabscheidung und dieses Verhalten wurde benutzt, um seine Zusammensetzung und das Atomgewicht des Cers mittelst der bekannten jodometrischen Titrirmethode zu ermitteln. Man schmolz die Substanz mit dem Jodkalium und der Salzsäure in einen fast ganz damit angefüllten Kolben ein, so dass der Sauerstoff der noch vorhandenen Luft nicht 0,0003 Grm. betragen könnte.

Das aus oxalsaurem Ceroxydul durch Glühen erhaltene Oxyduloxyd bestand in 100 Th. aus:

	I.	II.
Sauerstoff	4,96	4,93
Ceroxydul	95,04	95,07

Das schwefelsaure Ceroxydul enthielt:

	III.	IV.
Schwefelsäure	42,51	42,54
Ceroxydul	57,49	57,46

Daraus berechnet sich, auf die Sättigungscapacität der Schwefelsäure fussend, das Atomgewicht des Cers aus

III = 576,3, aus IV = 575,25. Und mit Zugrundelegung dieser Atomgewichte ergiebt sich die Zusammensetzung des Oxyduloxyds

	aus III.		aus IV.	
	Gefunden.	Berechnet.	Gefunden.	Berechnet.
	I.		II.	
Ce_3	80,99	81,21	80,99	81,21
O_4	19,01	18,79	19,01	18,79

Aus dem oxalsauren Salz, welches bei 160° C., dem Beginn seiner Zersetzung, noch nicht alles Wasser abgiebt, wurde erhalten 54,2 p. C. Oxyduloxyd und dieses bestand aus 94,87 Ceroxydul und 5,13 Sauerstoff. Daraus berechnet sich die procentige Zusammensetzung des Oxalats zu

39,98 Oxalsäure
60,02 Ceroxydul

und das Atomgewicht des Cers = 575,65, im Mittel aus allen angeführten Analysen = 575,8. Die grössere Schärfe dieser Zahl wird durch weitere Versuche ermittelt werden. Da die Analyse des Oxalats von Kjerulf (s. dies. Journ. LX, 282) bedeutend abweichende Zahlen von der eben erwähnten darbietet und erkennen lässt, dass er ein basisches Salz untersucht hat, so kann natürlich seine Zahl für das Atomgewicht nicht richtig sein.

XLII.
Beiträge zur Mineralogie.

Von

F. A. Genth.

(Sillim. Amer. Journ. Mai 1857. XXIII. No. 69. p. 415.)

(Fortsetzung von Bd. LXIV, p. 474.)

Nachfolgende Mittheilungen enthalten die Resultate der Untersuchungen einer Anzahl Mineralien, deren Zusammensetzung noch nicht hinreichend sicher bekannt zu sein schien.

Wismuthglanz von Riddarhyttan in Schweden.

Eingewachsen in Strahlstein und von dessen Krystallen oft durchdrungen, begleitet von Kupferkies und Allanit, ähnelt dies Mineral einigermaassen dem Tetradymit aus der Grafsch. Flueanna, Va, und desshalb muthmaasste der Verf., dass vielleicht etwas Tellur in ihm enthalten sei. Dies hat die Analyse bestätigt, denn sie gab nach Abzug der fremden Beimengungen in **100** Th.:

S	18,65	
Te	0,32	mit Spuren Selen.
Bi	81,03	

Harrisit. Cantonit.

Diese Mineralien sind neuerdings in der Canton-Grube, Ga, aufgefunden und zwar beide in schönen grossen Krystallen des regulären Systems. Ueber das Specielle des Vorkommens verweissen wir auf das Original und auf eine Mittheilung von N. A. Pratt jun. (Sillim. XXIII, 409). Die Resultate der Analyse sind:

	Harrisit.		Cantonit.		
S	20,65	20,65	32,76	28,66	
Se	—	0,05	Spur	Spur	
Ag	0,21	0,16	0,35	0,30	
Cu	77,30	77,76	65,60	70,79	(aus d. Verl.)
Pb	0,06	0,06	0,11	0,02	
Fe	0,44	0,36	0,25	0,08	
Unlöslich.	0,27	0,67	0,16	0,13	

Der Harrisit von 5,485 spec. Gew. bei + 20° C. hat demnach die Zusammensetzung des Kupferglanzes und der Verf. hält ihn mit Shepard für eine Pseudomorphose nach Bleiglanz. Der Cantonit hat die Zusammensetzung des Einfach-Schwefelkupfers und der Verf. betrachtet ihn als Pseudomorphose von Kupferindig ebenfalls nach Bleiglanz, oder vielmehr nach Harrisit. Gegen diese Ansicht und für die Annahme eines Dimorphismus beider Schwefelungsstufen des Kupfers spricht sich Pratt aus (a. a. O.). Der Verf. macht für seine Ansicht geltend, dass der Silbergehalt beider Mineralien mit dem des unveränderten Bleiglanzes übereinstimme, und dass Cantonit bisweilen einen Kern von Harrisit einschliesst.

Linnäit.

a. *Carrollit* aus der Patapsco-Grube.

Dieses schon von Smith und Brush analysirte Mineral hat der Verf. an einem ausgezeichnet reinen Stück noch einmal untersucht und die Zusammensetzung eben so wie seine beiden Vorgänger gefunden (s. dies. Journ. LXI, 174), nämlich in 100 Th.:

S	41,71
Cu	17,55
Ni	1,70
Co	38,70
Fe	0,46
Quarz	0,07
	100,19

Auch fand der Verf. ein Octaëder dieses Minerals auf der Springfield-Grube, Grafsch. Carroll, Md.

Die Formel $\dot{C}u\dddot{C}o$ in Dana's Mineralogie muss vertauscht werden mit $\dot{C}u\dddot{C}o$.

b. *Siegenit* vom Erzhügel, Md.

Ungefähr 8 Meilen von Finksberg in der Grafsch. Carroll in der Erzhügelgrube findet sich in Chloritschiefer neben Kupferkies, Buntkupfererz, Blende, Schwefelkies, Magneteisenstein, Strahlstein und Quarz ein stahlgraues, gelblich angehauchtes Mineral mit cubischer Spaltbarkeit und der Zusammensetzung

S	39,70	41,15	
Cu	2,23	3,63	
Fe	1,96	3,20	
Ni	29,56	50,76	(aus d. Verl.)
Co	25,69		
Unlösl.	0,45	1,26	
	99,59	100,00	

Dieses Mineral ist also Nickelkobaltkies und stimmt mit dem Siegenit in der Zusammensetzung überein, der Eisen- und Kupfergehalt der Analyse rührt von beigemengtem Kupferkies her.

Eine ganz ähnliche Species von *la Motte*, Missouri, welche mit heisser starker Salzsäure zu reinigen versucht wurde, hatte die Zusammensetzung:

S	41,54
Pb	0,39
Ni	30,53
Co	21,34
Fe	3,37
Unlösl.	1,07
	98,24

Coracit, ein bei Sault St. Marie auf der Nordseite des obern Sees gefundenes und von Dr. J. le Conte so bezeichnetes Mineral ist nichts anderes als Pechblende. Die Entfernung des beigemengten kohlensauren Kalks durch Essigsäure gelang nicht ohne gleichzeitige Lösung von Uranoxydul und darum wurde das ganze Mineral mit Salzsäure und Natriumgoldchlorid digerirt und das reducirte Gold gewogen, die Zahlen des Versuchs sind:

$\ddot{\dot{U}}$	46,21
$\dot{U}$	16,47
$\ddot{\dot{F}}$e	3,51
$\ddot{A}$l	0,52
$\dot{M}$g	0,56
$\dot{C}$a	5,33
$\dot{P}$b	7,39
$\ddot{S}$i	13,15
$\dot{C}$ u. $\dot{H}$	6,14
	99,28

Der *Plumbo-Resinit* Shepard's aus der Canton-Grube ist nichts anderes als Kupfervitriol. Der gelblichgrüne Ueberzug auf Quarz ist leicht in Wasser löslich und enthält weder Blei noch Phosphorsäure, sondern nur Schwefelsäure und Kupferoxyd. Darnach verhält er sich auch vor dem Löthrohr.

Der *Epistilbit* von Island enthielt nach einer Analyse von Kurlbaum jun. in 100 Th.:

$\dddot{S}$i	58,74
$\ddot{A}$l	17,10
$\ddot{\dot{F}}$e	0,12
$\dot{C}$a	7,81
$\dot{N}$a	2,06
$\dot{K}$	0,19
$\dot{H}$	14,21

Ein *Vivianit* von Allentown, Grafsch. Monmouth N. J., dichte indigblaue Varietät, entsprach der Formel:

$$10(\dot{Fe}_3\ddot{\dot{P}} + 8\dot{H}) + 3.(\ddot{\dot{F}}e_3\ddot{\dot{P}}_2 + 10\dot{H}),$$

in **100** Th.:

$\ddot{\dot{P}}$	29,65	29,21	29,48
$\dot{F}e$	27,62	—	—
$\ddot{\dot{F}}e$	18,45	—	48,70
$\dot{M}g$	0,03	0,10	—
$\dot{H}$	25,60	—	—

Ein *Wawellit* von Grafsch. Chester, Pa, in wohlausgebildeten Prismen enthielt:

$\ddot{\dot{P}}$	34,68
$\ddot{A}l$	36,67
$\dot{H}$	28,29
Brauneisenstein	0,22
Fluor	Spur
	99,86

Stimmt mit Sonnenschein's Formel $\ddot{A}l_3\ddot{\dot{P}}_2 + 12\dot{H}$.

Dufrenit. Ein grünes Mineral von Allentown, N. J., in strahligen Massen enthielt in **100** Th.:

$\ddot{S}i$	0,72
$\ddot{\dot{P}}$	32,61
$\dot{F}e$	3,77
$\ddot{\dot{F}}e$	53,74
$\dot{H}$	10,49
	100,95

Dies entspricht nahezu der Formel

$$(\dot{Fe}_3\ddot{\dot{P}} + 8\dot{H}) + 6.(\ddot{\dot{F}}e_3\ddot{\dot{P}}_2 + 4\dot{H})$$

und der Verf. meint, es sei vielleicht ein in Umwandlung zu Vivianit begriffener Dufrenit $(\ddot{\dot{F}}e_3\ddot{\dot{P}}_2 + 4\dot{H})$.

Der *Hitchcockit* aus der Canton-Grube, der nach Shepard ein wasserhaltiges Thonerde-Zinkoxyd-Phosphat sein soll, enthält nach dem Verf.:

P̈	18,74	18,74
Ṗb	—	29,04
Äl	24,69	25,54
Ċa	1,49	1,44
F̈e	0,68	0,90
Ḣ	21,65	20,86
Cl	—	0,04
C̈	—	1,98
Unlösl.	1,11	0,48
		99,02

Nach Abzug der Kohlensäure als ṘC̈ lässt sich die Formel entwickeln:

$$\dot{P}b_3\ddot{P} + \ddot{A}l_3\ddot{P}_2 + 3\ddot{A}l\dot{H} + 24\dot{H}.$$

Das Mineral ist mikroskopisch krystallinisch, gewöhnlich traubig oder warzig, weiss, gelblich, bläulich und röthlich-weiss. Harz — Glasglanz. Spec. Gew. 4,014 bei 20° C.

Lanthanit von Bethlehem, Pa, hatte 2,605 spec. Gew. bei 20° C. und dieselbe Zusammensetzung wie Blake und Smith fanden (s. dies. Journ. LX, 374 und LXIII, 460), nämlich

Lanthan- und Didymoxyd	54,95	54,83
Kohlensäure	21,08	
Wasser (Verlust)	23,97	

Die Krystalle zerfallen durch Kochen mit Wasser in ein weisses Pulver.

Bismuthit aus der Brauer-Grube in Chesterfield, S. C., hatte eine ähnliche Zusammensetzung wie das von Rammelsberg analysirte Mineral, nämlich 1. eine blasse, 2. eine dunkle Varietät.

	1.			2.	
Unlösl. in verdünnter Salpetersäure	25,42	—	Unlösl. in starker Salzsäure	28,16	—
B̈i	64,72	64,24		62,15	61,45
Ṫe	—	0,05		—	0,06
Äl	0,74	1,18		0,68	2,09
F̈e	0,91	6,64		1,30	11,20
S̈i	0,48	17,78		—	13,99
C̈	—	5,08		—	5,12
Ḣ	—	3,94		—	5,41
		98,91			99,32

In der Grafsch. Gaston, N, C., kommt Bismuthit in gelblich weissen Concretionen mit gediegenem Gold vor.

Auf mehre der vorerwähnten Bemerkungen über gewisse Mineralien erwiedert C. U. Shepard (Sillim. Journ. Jul. 1857. XXIV. No. 70. p. 38), dass dieselben nicht haltbar seien. Dahin gehören die Ansichten über die Pseudomorphie des Harrisits wegen seines Gehalts an Silber und seiner Spaltbarkeit, die Zusammensetzung des Plumboresinits und des Hitchcockits.

Was Dr. Genth analysirt habe als Plumboresinit, sei ein durchaus anderes Mineral, als er selbst beschrieben habe. Dasselbe gilt vom Hitchcockit, denn statt dieses Minerals scheine Genth einen unreinen Plumboresinit untersucht zu haben. Inzwischen behauptet Genth (Sillim. Journ. XXIV, No. 70, p. 133), dass ihm der fragliche Hitchcockit von Prof. Dana zugesendet sei, als wirklich von Shepard anerkannter Hitchcockit.

XLIII.
Ueber einige neue Mineralien.

Von

R. Hermann.

1) *Ueber Auerbachit.*

In der Nähe von Mariupol kommt ein Kieselschiefer vor, in dem kleine Krystalle eines Minerals eingewachsen sind, das bisher theils für Zirkon, theils für Malakon gehalten wurde. Kürzlich hatte Herr Berghauptmann v. Kämmerer die Güte mir eine kleine Menge dieser Krystalle mitzutheilen, und mich dadurch in den Stand zu setzen, ihre wahre Natur auszumitteln. Hiernach sind sie weder Zirkon, noch Malakon, sondern ein neues Mineral, das ich nach dem ausgezeichneten Mineralogen, meinem werthen Freunde und Collegen, Herrn Dr. Auerbach, Auerbachit, genannt habe.

Der Auerbachit findet sich im Gouvernement Jekatherinoslaw, Kreis Mariupol, District Alexandrowsk, acht Werst vom Dorfe Anatolia, beim Hutor Masurenki, eingewachsen in Kieselschiefer.

Er ist stets krystallisirt und zwar in einzelnen, rundum ausgebildeten Krystallen, deren Grösse zwischen der von Senfkörnern und Erbsen schwankt.

Die Krystallform des Auerbachits ist eine tetragonale Pyramide mit Seitenkantenwinkeln, die nach meinen Messungen mit dem Anlege-Goniometer 86° 30′ betragen.

Herr Dr. Auerbach fand denselben Winkel bei Krystallen seiner Sammlung zu fast 87°, in den Endkanten zu 121°. — Messungen mit dem Reflexions-Goniometer waren nicht ausführbar, da das Mineral zu schlecht spiegelt. Ausser den Flächen jener Protopyramide, liessen sich nur noch Spuren von Zuschärfungen der Mittelkanten bemerken; aber weder Prismen noch Deuteropyramiden.

Die Farbe der Krystalle ist bräunlich grau. Glanz gering, von Fettglanz. Härte zwischen Feldspath und Quarz, also 6,5. Spec. Gew. 4,06.

Vor dem Löthrohre schmilzt das Mineral nicht. Das Pulver wird von Borax nur träge gelöst, zu einer farblosen Perle, die bei grösserer Sättigung und beim Flattern leicht trübe wird.

Durch starkes Glühen verliert das Mineral nur 0,95 p. C. an Gewicht.

Wenn man das sehr fein gepulverte Mineral mit Kalihydrat schmilzt, so bleibt eine Masse, die von Salzsäure vollständig gelöst wird. Beim Abdampfen dieser Lösung scheidet sich Kieselsäure aus, deren Menge 42,91 p. C. betrug.

In der von der Kieselsäure getrennten Flüssigkeit brachte Ammoniak einen Niederschlag hervor, der sich wie Zirkonerde, mit einer Beimengung von nur 1,03 p. C. Eisenoxyd verhielt. Von Thonerde, Beryllerde, Titansäure, Yttererde, Ceroxyd und Lanthanoxyd waren in diesem Niederschlage keine Spuren enthalten. Ebenso enthielt die von dem Ammoniakniederschlage abgelaufene Flüssigkeit

keine Spuren von Stoffen, die zur Mischung des Minerals gehört haben könnten.

Als Resultat dieser Analyse erhielt man also als Zusammensetzung des Auerbachits:

		Sauerstoff.		Proportion.
Kieselsäure	42,91	22,29		1,51
Zirkonerde	55,18	14,51	14,71	1
Eisenoxydul	0,93	0,20		
Glühverlust	0,95			
	100,00			

Die Formel des Auerbachits wäre also $\dot{Z}r_4\ddot{S}i_3$, während die des Zirkons $\dot{Z}r_2\ddot{S}i$, und die des Malakons $3\dot{Z}r_2\ddot{S}i + \dot{H}$ ist.

Der Auerbachit enthält also gerade halbmal mehr Kieselsäure, als der Zirkon und der Malakon, und unterscheidet sich von letzterem Minerale noch ausserdem dadurch, dass der Auerbachit kein chemisch gebundenes Wasser enthält; denn die 0,95 p. C. Glühverlust können wohl nur als hygroskopisches Wasser betrachtet werden.

Ausser der ganz verschiedenen stöchiometrischen Constitution unterscheidet sich der Auerbachit auch schon durch seine äusseren Eigenschaften wesentlich von Zirkon und Malakon.

Der Seitenkantenwinkel der Pyramide der Krystalle des Auerbachits ist nämlich merklich stumpfer als derselbe Winkel bei den Krystallen des Zirkons und Malakons. Derselbe beträgt nämlich beim Zirkon 84°20′ und beim Malakon, nach Scheerer 82°, während er beim Auerbachit fast 87° ist.

Die Härte des Auerbachits ist geringer als die des Zirkons, da er den Quarz nicht ritzt, während dies der Zirkon thut.

Ebenso ist das spec. Gewicht des Auerbachits geringer, als das des Zirkons, nämlich 4,06 gegen 4,4—4,7.

Endlich wird der Auerbachit beim Schmelzen mit Kalihydrat viel leichter zerlegt als der Zirkon.

Alle diese Verschiedenheiten des Auerbachits vom Zirkon erklären sich sehr gut aus seinem viel grösseren Gehalte an Kieselsäure; denn dadurch musste sein spec.

Gewicht und seine Härte verringert und das Mineral leichter durch Kalihydrat zerlegbar werden.

2) *Ueber Trichalcit.*

In einer alten Sammlung bemerkte ich auf einem grossen Stücke Fahlerz, das entweder aus Beresowsk oder aus der Turjinski'schen Kupfergrube stammte, ein grünes Mineral, das grosse Aehnlichkeit mit Kupferschaum hatte. Da ein Vorkommen von Kupferschaum am Ural bisher nicht beobachtet wurde, so untersuchte ich dieses Mineral näher. Es ergab sich dabei sogleich, dass das fragliche Mineral kein Kupferschaum sein könne, denn reine Stücke lösen sich in Salzsäure ohne Entwickelung von Kohlensäure auf und Ammoniak brachte in der Lösung einen Niederschlag hervor, der sich in einem Ueberschusse desselben vollständig löste. Das Mineral konnte daher keinen kohlensauren Kalk enthalten, der doch einen wesentlichen Bestandteil des Kupferschaumes ausmacht. Bei der Analyse ergab es sich ferner, dass dieses Mineral ein Kupferarseniat sei, von einer Zusammensetzung, wie sie bisher noch nicht in der Natur aufgefunden wurde. Da in diesem Minerale auf 1 Atom Arseniksäure 3 Atome Kupferoxyd enthalten sind, so habe ich es Trichalcit genannt.

Der Trichalcit findet sich auf- und eingewachsen in einem Fahlerze von dunkel kirschrother Farbe. Er bildet im aufgewachsenen Zustande sternförmig gruppirte und daher excentrisch strahlige Aggregate. Auf Klüften kommt er auch in dendritischen Verzweigungen vor. Farbe spangrüner Seidenglanz. Härte zwischen Gyps und Kalkspath. Das specifische Gewicht konnte ich wegen Mangels an geeignetem Materiale nicht mit Sicherheit bestimmen.

Im Kolben erhitzt, dekrepitirt das Mineral mit grosser Heftigkeit, giebt viel Wasser und färbt sich dabei dunkelbraun.

Das entwässerte Mineral schmilzt auf der Kohle in der äusseren Flamme zu einer Perle. In der innern Flamme wird es unter heftiger Reaction und Entwickelung von Arsenikdämpfen zu Kupferkörnern reducirt.

Das Mineral löst sich sehr leicht und schon in der Kälte sowohl in Salzsäure, als auch in Salpetersäure, ohne Gasentwicklung und ohne Rückstand zu einer oliven-grünen Flüssigkeit auf.

Beim Glühen verliert das Mineral 16,41 p. C. Wasser. Das entwässerte Mineral wurde mit Kalihydrat geschmolzen und hinterliess hierbei 44,19 p. C. Kupferoxyd. Die alkalische Lösung wurde mit Salzsäure übersäuert und durch diese Flüssigkeit so lange Schwefelwasserstoff geleitet, als sich noch Schwefelarsenik bildete. In der hiervon abfiltrirten Flüssigkeit brachte schwefelsaure Magnesia und Ammoniak einen geringen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia hervor, deren Gehalt an Phosphorsäure 0,67 p. C., vom Gewichte des Minerals, betrug.

Als Resultat dieser Analyse erhielt man:

		Sauerstoff.		Gefund.	Angenommen.
Kupferoxyd	44,19	8,91		3,22	3
Arseniksäure	38,73	13,44	13,81	5	5
Phosphorsäure	0,67	0,37			
Wasser	16,41	14,58		5,27	5
	100,00.				

Die Zusammensetzung des Trichalcits entspricht der Formel: $\dot{C}u_3\ddot{\dot{A}}s + 5\dot{H}$.

3) *Ueber Thermophyllit.*

Dieses Mineral wurde durch Hrn. v. Nordenskiöld entdeckt und in einer in schwedischer Sprache geschriebenen Brochüre beschrieben. Eine Analyse des Thermophyllits ist noch nicht vorhanden, sondern blos angegeben, dass das Mineral aus Kieselsäure, Thonerde, Magnesia, Wasser und zweifelhaften Spuren von Yttererde besteht.

Der Thermophyllit findet sich zu Hopansuo bei Pitkäranta in Finnland. Das Stück, welches ich der Güte des Herrn Frödmann in St. Petersburg verdanke, bestand der Hauptmasse nach aus krystallisirtem Thermophyllit, der theils Körner, theils gebogene und gerundete prismatische Formen bildete. Diese waren eingewachsen in eine amorphe Masse, die Aehnlichkeit mit Steatit hatte und wahrscheinlich aus amorphem Thermophyllit bestand.

Die Körner und Prismen des krystallisirten Thermophyllitts waren äusserlich unbestimmt eckig und in der Richtung der Spaltungsflächen stark gestreift und gefurcht. Dabei matt und von lichtbrauner Farbe.

Der Thermophyllit besitzt ausgezeichnete Spaltbarkeit nach einer Fläche, die eine zur Axe der Prismen geneigte Lage hat. Auf dieser Spaltungsfläche ist das Mineral stark glänzend, von Perlmutterglanz, fast silberweiss, mit einem Stiche in's Bräunliche. Härte zwischen Gyps und Kalkspath. Spec. Gewicht 2,56.

Im Allgemeinen hat der Thermophyllit in seiner äusseren Erscheinung grosse Aehnlichkeit mit Chlorit und würde wohl auch noch lange dafür gehalten worden sein, wenn er nicht die ausgezeichnete Eigenschaft besässe, sich beim Erhitzen vor dem Löthrohre in der Richtung seiner Spaltungsflächen ebenso aufzublättern, wie Pyrophyllit und Vermiculit.

Beim Erhitzen im Kolben erfolgt dieselbe Erscheinung, wobei sich die Wände des Glases mit Wasser beschlagen. Mit Kobaltsolution gebrannt, wird der Thermophyllit nicht blau, wie Pyrophyllit, sondern lichtschmutzig roth.

Bei der Analyse gab der Thermophyllit:

		Sauerstoff		Gefunden.	Angenommen.
Kieselsäure	43,12	22,40		1,32	2,33
Thonerde	4,91	2,29			
Eisenoxyd	1,99	0,59	16,92	1	1
Talkerde	34,87	13,70			
Natron	1,33	0,34			
Wasser	13,14	11,68		0,69	0,66
	100,00.				

Die Formel des Thermophyllits wäre demnach

$$(\dot{R}\ddot{R}_3)\ddot{S}i_2 + 2\dot{H}$$

und würde derselbe in die Gruppe des Metachlorits gehören.

4) *Ueber das Vorkommen von Euklas am Ural.*

Herr v. Kokscharoff hat kürzlich die interessante Entdeckung gemacht, dass der so seltene Euklas am Ural vorkomme. Er erkannte dieses Mineral in einigen Krystallen, die sich in einer Goldseife des Kaufmanns **Bakakin**, auf dem Grunde der ural'schen Kosaken, im Gouvernement

von Orenburg, gefunden hatten. Es ist dies dieselbe Goldseife (*Kammeno-Pawlowskaja*), in der sich auch die merkwürdigen gelben und rosenrothen Topas-Krystalle finden, die in ihrer Farbe und Form (∞ P . $^1/_2$P), den brasilianischen Topasen so täuschend ähnlich sind, dass sie von ihnen nicht unterschieden werden können. Ueberhaupt sind die das Gold in dieser Gegend begleitenden Mineralien auffallend ähnlich den in Brasilien mit dem Golde zusammen vorkommenden. Nach Hrn. v. Barbot finden sich nämlich in den Goldseifen am Flusse Kamenka und anderen Nebenflüssen des Ui, auf dem Grunde des Kosaken-Regiments Nr. 6, im Gouvernement von Orenburg, Krystalle von Rubin und weissem Korund, sowie Gerölle von Smaragd, Chrysoberyll, Chrysolith und Cyanit. Hierzu kommen noch gelber und rosenrother Topas, sowie Euklas.

XLIV.

Bemerkungen über Phosphorochalcit und Ehlit.

Von

R. Hermann.

Im Gornüi Journal, 1857 No. 10, findet sich ein sehr beachtenswerther Aufsatz von Hrn. v. Nodenskiöld jun., über die Zusammensetzung der zu Nishne-Tagilsk vorkommenden Kupfer-Phosphate. Herr v. Nordenskiöld sagt:

„Die Analysen der in der Natur vorkommenden Kupfer-Phosphate oder Pseudomalachite haben bis jetzt noch zu keinen zuverlässigen Resultaten geführt. Obgleich man verschiedene Species unterscheidet, nämlich: Ehlit, Phosphorochalcit, Tagilit, Dihydrit u. s. w., so sind doch die chemischen Formeln, sogar der häufiger vorkommenden Erze, noch nicht definitiv festgetellt. Kühn und Rhodius geben dem Phosphorochalcit die Formel $\dot{C}a_6\ddot{\dot{P}} + 3\dot{H}$; Arfvedson und Hermann dagegen $\dot{C}u_5\ddot{\dot{P}} + 2\dot{H}$. Her-

mann giebt dem Ehlite die Formel $\dot{C}u_5\ddot{\dot{P}}+3\dot{H}$, Kühn dagegen $\dot{C}u_4\ddot{\dot{P}}+2\dot{H}$ u. s. w. Es schien daher nothwendig, diese Mineralien von Neuem zu untersuchen."

Nirgends finden sich die Kupfer-Phosphate in so grosser Menge und in so verschiedener äusserer Ausbildung, als zu Tagilsk, wo sie eines der wichtigsten und am häufigsten vorkommenden Kupfererze bilden. Hier finden sich die verschiedenen Arten von Pseudomalachit in den verschiedensten Formen, gehen aber so häufig in einander über, dass es sehr schwer sein dürfte, sie nach äusseren Charakteren von einander zu unterscheiden. Zu ihrer sichereren Bestimmung unternahm ich eine neue chemische Untersuchung von möglichst reinen Proben, die ich während eines halbjährigen Aufenthalts in Tagilsk gesammelt hatte. Dabei erhielt ich aber ein ganz unerwartetes Resultat, nämlich: das alle Proben von Kupfer-Phosphaten, die ich in Tagilsk gesammelt hatte, nur aus zwei verschiedenen Species bestanden: aus Ehlit und aus Libethenit, und dass die bisher beobachteten Verschiedenheiten zwischen Ehlit und Phosphorochalcit blos in den mehr oder weniger ausgebildeten krystallinischem Zustande dieser Mineralien bestehen.

Ein feinstrahliger Ehlit, mit sammtartiger Oberfläche und einem spec. Gewicht von 4,131, bestand aus:

		Nach Abzug des Malachits bleiben:	Sauerstoff.	Proport.
Phosphorsäure	23,03	23,03	12,90	0,98
Kupferoxyd	68,13	65,22	13,15	1,00
Wasser	7,83	7,50	6,66	0,50
Kohlensäure	0,81			
Eisenoxyd	0,18			
Kieselsäure	0,11			
	100,09			

Ein sehr dichter Ehlit mit glatter Oberfläche und einem spec. Gewicht von 4,07 gab:

		Nach Abzug des Malachits bleiben:	Sauerstoff.	Proport.
Phosphorsäure	23,15	23,15	12,97	0,990
Kupferoxyd	68,23	64,63	13,03	1,000
Wasser	7,25	6,84	6,08	0,466
Kohlensäure	1,00			
Eisenoxyd	0,23			
	99,86			

Ein ganz dichter fast amorpher Ehlit mit glatter Oberfläche bestand aus:

		Nach Abzug des Malachits bleiben:	Sauerstoff.	Proport.
Phosphorsäure	22,72	22,72	12,73	0,980
Kupferoxyd	68,71	64,46	13,00	1,000
Wasser	7,30	6,82	6,06	0,466
Kohlensäure	1,18			
Kieselerde	0,33			
	100,24			

Ein dunkelgrüner Phosphorocalcit, aus einer dicken krystallinischen Rinde mit drusiger Oberfläche bestehend, mit einem spec. Gewicht von 4,24 gab:

		Nach Abzug des Malachits bleiben:	Sauerstoff.	Proport.
Phosphorsäure	22,39	22,39	12,52	0,96
Kupferoxyd	68,72	64,72	13,05	1,00
Wasser	7,04	6,59	5,85	0,447
Kohlensäure	1,11			
Eisenoxyd	0,33			
	99,59			

Endlich wurde auch zur Vergleichung mit den Tagilsker-Erzen ein Ehlit von Ehl bei Rheinbreitenbach untersucht. Derselbe bildet eine grobstrahlige, grasgrüne in Quarz eingewachsene Masse. Spec. Gewicht 4,198. Er bestand aus:

		Sauerstoff.	Proport.
Phosphorsäure	22,51	12,61	0,94
Kupferoxyd	66,55	13,42	1,00
Wasser	9,03	8,02	0,59
Kohlensäure	Spur		
Eisenoxyd	2,11		
	100,00		

Nach Hrn. v. Nordenskiöld's Beobachtungen kommt auch der Tagilit sehr häufig zu Tagilsk vor; doch waren die von ihm gesammelten Exemplare nicht rein genug, um analysirt werden zu können.

Aus vorstehenden Untersuchungen folgert Hr. v. Nordenskiöld, dass Ehlit und Phosphorochalcit identisch seien und die bisher beobachteten Verschiedenheiten beider Mineralien, blos in ihrem mehr oder weniger ausgebildeten krystallinischem Zustande beständen. Er vereinigt daher nicht nur die genannten beiden Mineralien, sondern auch den Dihydrit, unter dem Namen Ehlit und giebt allen die gemeinschaftliche Formel: $\dot{C}u_5\ddot{\dot{P}} + 2\dot{H}$.

Mit diesen Ansichten kann ich mich durchaus nich einverstanden erklären. Sie stehen im klarsten Wider spruche mit allen bisherigen Untersuchungen, selbst mi Hrn. v. Nordenskiöld's eigenen, sehr genauen Analy sen, und würden nur zu neuer Verwirrung führen. Auc muss ich bemerken, dass ich nirgends gesagt habe, wi Hr. v. Nordenskiöld anführt, dass der Phosphorochalc nach der Formel $\dot{Cu}_5\ddot{\dot{P}}+2\dot{H}$ zusammengesetzt sei. Nac meiner Ansicht, mit der auch Hrn. v. Nordenskiöld neue Analysen vollkommen übereinstimmen, besteht de Phosphorochalcit aus zwei heteromeren Molekülen, nämlich aus $\dot{Cu}_5\ddot{\dot{P}}+2\dot{H}$ und $\dot{Cu}_5\ddot{\dot{P}}+3\dot{H}$, die in den verschiedensten Verhältnissen zusammenkrystallisiren können. De Wassergehalt des Phosphorochalcits wird dadurch sel schwankend. In allen Fällen muss jedoch die Mischun dieses Minerals der Formel: $\dot{Cu}_5\ddot{\dot{P}}+2\dot{H}+n\dot{Cu}_5\ddot{\dot{P}}+3\dot{H}$ en sprechen. Das eine Molekül der Mischung des Phosphor chalcits ist Dihydrit $= \dot{Cu}_5\ddot{\dot{P}}+2\dot{H}$; das andere dagege ist Ehlit $= \dot{Cu}_5\ddot{\dot{P}}+3\dot{H}$. Beide Moleküle kommen auc isolirt in der Natur vor, und habe ich zwei zu Tagilsk g funden. Hr. v. Nordenskiöld ist weniger glücklich g wesen; denn er hat, ausser Tagilit und Libethenit n Phosphorochalcit zu Tagilsk beobachtet. Dagegen war d von ihm untersuchte Kupferphosphat von Ehl echter Ehl mit der Formel: $\dot{Cu}_5\ddot{\dot{P}}+3\dot{H}$.

Die bisher gefundenen Sauerstoffproportionen von D hydrit, Phosphorochalcit und Ehlit sind folgende:

1) *Dihydrit* (a) $= (\dot{Cu}_5\ddot{\dot{P}}+2\dot{H})$

a. Krystallisirter Dihydrit.

In kleinen smaragdgrünen Krystallen von bekannt Dimensionen. H 5. G 4,4.

	Berechn.			Gefund.			
	$\dot{Cu}$	$\ddot{\dot{P}}$	$\dot{H}$	$\dot{Cu}$	$\ddot{\dot{P}}$	$\dot{H}$	
Dihydrit (a)	1	1	0,40	1	1,01	0,37	Dihydrit, Rheinbreit bach, Arfvedson.
„ „ „				1	1,03	0,41	Dihydrit, Tagilsk, H mann.

b. Amorpher Dihydrit (Prasin.)

	Berechn.			Gefund.			
	$\dot{Cu}$	$\dddot{P}$	$\dot{H}$	$\dot{Cu}$	$\dddot{P}$	$\dot{H}$	
Prassin (a)	1	1	0,40	1	0,96	0,39	Prasin, Libethen, Kühn.

2) *Phosphorochalcit* (a) $= \dot{Cu}_5\dddot{P} + 2\dot{H}$; (b) $= \dot{Cu}_5\dddot{P} + 3\dot{H}$.

In fasrigen Massen mit drusiger Oberfläche. Auf dem frischen Bruche spangrün, an der Luft schwarzgrün anlaufend. Auch amorph, mit glatter Oberfläche. (Pseudomalachit, Kupferdiaspor) H 5. G. 4,0—4,24.

	Berechn.			Gefund.			
	$\dot{Cu}$	$\dddot{P}$	$\dot{H}$	$\dot{Cu}$	$\dddot{P}$	$\dot{H}$	
1/3 Phosphorochalcit (3a + b)	1	1	0,45	1	0,96	0,447	Phosphorochalcit, Tagilsk, Nordenskiöld.
1/3 Phosphorochalcit (3a + b)	1	1	0,45	1	0,98	0,447	Phosphorochalcit, Tagilsk, Nordenskiöld.
1/3 Phosphorochalcit (3a + b)	1	1	0,45	1	0,99	0,446	Phosphorochalcit, Tagilsk, Nordenskiöld.
1/2 Phosphorochalcit (2a + b)	1	1	0,466	1	0,96	0,47	Phosphorochalcit, Tagilsk, Hermann.
1/1 Phosphorochalcit (a + b)	1	1	0,50	1	0,98	0,50	Phosphorochalcit, Tagilsk, Nordenskiöld.
2/1 Phosphorochalcit (a + 2b)	1	1	0,53	1	1,01	0,54	Phosphorochalcit, Rheinbreitenbach, Hermann.
6/1 Phosphorochalcit (a + 6b)	1	1	0,57	1	0,97	0,57	Phosphorochalcit, Tagilsk, Hermann.
6/1 Phosphorochalcit (a + 6b)	1	1	0,57	1	1,00	0,57	Phosphorochalcit, Libethen, Kühn.

3) *Ehlit* (b) $= \dot{Cu}_5\dddot{P} + 3\dot{H}$.

In breitstrahligen Aggregaten; auch amorph. Grasgrün, an der Luft nicht anlaufend.

	Berechn.			Gefund.			
	$\dot{Cu}$	$\dddot{P}$	$\dot{H}$	$\dot{Cu}$	$\dddot{P}$	$\dot{H}$	
Ehlit (6)	1	1	0,60	1	0,94	0,59	Ehlit, Ehl, v. Nordenskiöld.
Ehlit (6)	1	1	0,60	1	0,04	0,60	Ehlit, Ehl, v. Bergemann.
Ehlit (6	1	1	0,60	1	0,98	0,65	Ehlit, Tagisk, Hermann.

Die von Kühn und Rhodius für den Phosphorochalcit gefundene Proportion: $\dot{C}u_6\ddot{\dot{P}} + 3\dot{H}$ scheint nicht zu existiren. Diese Abweichung wurde wahrscheinlich durch beigemengten Malachit bewirkt. Sollte sich aber die Existenz eines so zusammengesetzten Minerals wirklich bestätigen, so müsste es aus der Phosphorochalcitgruppe ausgeschieden werden und als eine eigenthümliche, wahrscheinlich mit dem Klinoklas isomorphe Verbindung betrachtet werden.

Endlich war auch das von Rhodius untersuchte Mineral von Rheinbreitenbach mit der Formel $\dot{C}u_4\ddot{\dot{P}} + 2\dot{H}$ kein echter Ehlit, sondern blättrigstrahliger Libethenit.

XLV.

Ueber Neftedegil, Baikerit und Asphalt.

Von

R. Hermann.

1) *Ueber Neftedegil.*

Kürzlich wurde mir von der Kaiserlichen naturforschenden Gesellschaft zu Moskau eine Probe Neftedegil von der Insel Tschelekän zugestellt, um diese Substanz näher zu untersuchen, und ihre bisher noch problematische chemische Natur auszumitteln.

Der Neftedegil wurde bereits von Herrn Staatsrath Eichwald in seiner Reise nach dem Caspischen Meere erwähnt und später von Herrn Akademiker von Bär in seinen Caspischen Studien in Bezug auf Vorkommen und Bildung ausführlich beschrieben.

Herr von Bär sagt über diesen Gegenstand im Bulletin der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften zu St. Petersburg, Tome XV, No 12 u. 13, folgendes:

„Wir besuchten auch die Naphtha-Insel, Tschelekän bei den tatarischen Völkern genannt. Ein Produkt aus

der Naphtha, welches die Turkmenen Neftedegil nennen, sollte angekauft und dessen Anwendung für praktische Zwecke versucht werden. Der Neftedegil wurde bisher nur in die Länder der Ostküste des Caspischen Meeres, besonders nach Buchara verführt; in Russland hatte er keine Anwendung gefunden. Neuerdings wurde aber diese Substanz zum Ueberziehen von Boten und anderen Gegenständen, welche dem Wasser ausgesetzt sind, sehr empfohlen. Der Turkmene Keder-Chan ist jetzt der einzige Besitzer von Naphtha-Brunnen, aus denen der Neftedegil gewonnen wird. Er behauptet 100,000 Pud jährlich liefern zu können und mehr noch, wenn es verlangt wird. Die Stücke, die ich sah, bestanden theils aus grossen Blöcken von $^3/_4$ bis 1 Arschin Länge und derselben Breite und Höhe, theils aus kleineren unregelmässigen Stücken. An der Oberfläche der ersteren war eine Kruste von Sand oder Erde bemerkbar, die von der Art der Zubereitung herrührt. Nach der Entfernung der äusseren unreinen Schicht war die Masse sonst ganz gleichförmig in sich, schwarz, brüchig in grossen Massen, zwar weniger als Wachs, aber von derselben Bruchform. Bei geringer Erwärmung und mässigem Drucke gab die Masse nach und wurde bei fortgesetzter Erwärmung durch die Hand sehr formbar. Sie schien durchaus die Eigenschaften eines mit geringen Quantitäten von Fett oder Oel gemischten Wachses zu haben. Ich konnte nicht umhin sie für identisch mit einer Substanz zu erklären, die man bei Baku aus der Erde gräbt und dort Kir nennt. Der Name Kir wird aber von den Tataren zweierlei Substanzen gegeben. Kir nennt man nämlich ein künstliches Gemisch dieser Naphtha mit erdigen Theilen, womit man sehr allgemein die flachen Dächer deckt, um die Häuser vor dem Eindringen des Regens zu schützen. Die erdige Beimengung vermehrt nicht nur die Masse, sondern giebt ihr auch mehr Härte und Widerstandskraft. Der natürliche Kir dagegen wird in der Provinz Baku an verschiedenen Stellen aus der Erde gegraben. Ich habe Kir-Gruben ein paar Werst südlich von Baku in einem Thale, nicht weit vom Meeresufer, gesehen. Er bildete hier eine Schicht von

mehreren Fussen Dicke, bedeckt mit einigen Fuss Steppenboden, aber so viel ich sehen konnte, von keiner Gesteinschicht. Ausser einer Beimischung von Erde, die er besonders oben und unten hatte, besteht er wesentlich aus einer schwarzen, ziemlich festen, wachsähnlichen Substanz. Es scheint mir diese Masse wesentlich dieselbe, die bei den Naphthaquellen als Residuum der Naphtha zurückbleibt. Ausser den Naphthabrunnen, welche benutzt werden, giebt es nämlich in dieser Provinz hunderte, vielleicht tausende von Quellen, die nicht benutzt werden. Ganz abgesehen von dem dünnen Naphtha-Ueberzuge, der sich auf vielen Salsen und Schlamm-Auswürfen zeigt, giebt es andere, welche einen etwas reichlicheren Naphthaerguss geben, der aber den Naphthapächtern nicht lohnt, weil die Naphtha entweder mit Thon zugleich ausgeworfen wird oder nur dann und wann in kleinen Mengen hervortritt oder sehr dick ist. Es kommt nur auf die Bodenverhältnisse und auf die Stoffe an, die mit der Naphtha zugleich zu Tage kommen, ob sie, einer Bodenrinne folgend, in Form eines kleinen Flüsschens oder vielmehr als Ueberzug eines kleinen Flüsschens von ausgeworfenem Wasser weiter schwimmt, oder ob sie um die Ausflussöffnung herum an der Oberfläche eines flachen Thonkegels erhärtet. In letzterem Falle wird sie steinhart, so dass man auf einem solchen Hügelchen wie auf einem Gletscher herum gehen kann, ohne dass die Füsse einen Eindruck hinterliessen. Aber auch die weiter fliessende Naphtha erhärtet zuletzt zu einer festen Masse oder richtiger, es bleibt nach Verflüchtigung des Steinöls eine feste Masse zurück, welche ursprünglich im Steinöle aufgelöst war, und die rohe Naphtha bildete. Ich habe am Abhange eines Berges, der im Jahre 1852 eine grosse Schlammeruption mit Feuer hatte, ein kleines Flüsschen gesehen, das wie ein Lavastrom sich dahin zog und mit dicker, noch nicht ganz erhärteter Naphtha ausgefüllt war. Es scheint mir also, dass dieser Rückstand nichts anderes ist, als die Substanz, welche unter dem Namen von Kir gegraben wird und dass die grossen Kirgruben, welche man durch Schürfe ausbeutet, vorweltliche Naphtha-Ansammlungen sind. Jetzt

werden in der Provinz Baku jährlich 250,000 Pud Naphtha gewonnen. Allerdings ist bei weitem die grösste Quantität dieser Naphtha völlig flüssig. Viel weniger, 4000 Pud ungefähr, wird von einer dicken Naphtha gewonnen, welche mehr schmierig als flüssig ist. Dennoch wird man zugeben, dass zu einer Zeit, in welcher diese Gabe aus dem Innern der Erde gar nicht gesammelt wurde, bedeutende Lager der nicht flüchtigen Bestandtheile der Naphtha sich bilden mussten. Es ist auch sehr möglich, dass ehemals viel mehr dicke Naphtha hervorfloss als jetzt. Auf diese Vermuthung leitet die Insel Tschelekän, wo die Naphtha im Allgemeinen dicker ist, als in der Provinz Baku. Weisse Naphtha kennt man in Tschelekän gar nicht und die schwarze Naphtha ist dicker, weniger flüssig als die zu Baku, daher auch niedriger im Preise, ja zum Theil so dick, wie in den Keder-Chan'schen Brunnen, dass man dadurch auf den Gedanken gekommen ist, das Steinöl zu verflüchtigen und die feste Beimengung, das Neftedegil, besonders zu gewinnen. Ist nun der Sublimationsprocess, welcher die Napthta producirt, ursprünglich ein anderer auf der Insel Tschelekän als auf der Apscheran'schen Halbinsel? Bezweifeln kann ich aber nicht, dass der Neftedegil vom Tschelekän mit dem Kir Baku's identisch sei.

Die Bereitung des Neftedegils wurde mir, wie folgt, beschrieben: Die dicke, schmierige Naphtha bringt man in besonders dazu in Lehm gegrabene Gruben, oder, wenn die Reinigung noch vollständiger erreicht werden soll, in Kessel und zündet sie an. Das Steinöl verbrennt und der Kir oder Neftedegil wird durch die Hitze völlig flüssig, wobei die beigemischten Erdtheile zu Boden fallen. Man lässt dann das Residuum erkalten und kann dann den unreinen Bodensatz abtrennen oder man giesst den noch flüssigen Neftedegil von dem Bodensatze ab, um ihn dann abkühlen zu lassen. Dass das Steinöl verbrennt, ist nicht meine Erklärung, sondern es sind die Worte Keder-Chans, der ganz gut russisch spricht.

Der geologische Bau der Insel Tschelekän wird sehr deutlich, wenn man die südliche Landspitze, welche die ehemals selbstständige Insel Derwitsch bildete, herum

nach der Westküste segelt. Man sieht hier die Höhe der Insel jäh abgerissen und der Abriss zeigt ungemein deutliche Schichten, die im Osten in schwächerem Winkel östlich, im Westen in stärkerem Winkel nach Westen einschiessen, in der Mitte mit schwachen Undulationen erhoben sind. Diese Schichten bestehen aus Thon, der so wenig Festigkeit hat, dass er wohl mehr auf den Namen Schieferthon als Thonschiefer Anspruch machen dürfte. Er ist so brüchig, dass er, so weit er trocken liegt, nicht nur beim geringsten Drucke bricht, sondern sehr leicht ganz zerfällt. So sanken wir auf einem Fussstege, den wir auf einem Absatze hinaufstiegen und der doch sicher nicht oft betreten wird, da er keineswegs zu dem gewöhnlichen Landungsplatze führt, bis über das Knie in einen losen Thonstaub. Sucht man, um die Ermüdung zu vermeiden, benachbarte Bruchstücke der Schichten zu erreichen, so bricht ein Theil derselben unter dem Fusse gleich so vielfach, dass man die Bildung jenes Staubes vor Augen hat. Diese Schichten sind häufig von dünnen Gängen von Neftedegil durchzogen. Aehnliche Gänge müssen aber, wenn auch seltener, in viel grösserer Mächtigkeit vorkommen, denn man findet am Meeresstrande grosse Blöcke, die vorherrschend aus Neftedegil bestehen. Oben auf dieser Höhe findet man eine Menge Naphthabrunnen und zwar meistens auf dem Gipfel kleiner Kegel. Der Sand liegt hier nur ganz oberflächlich, in einer dünnen Schicht aufgeweht. Die ausgetrocknete und eingeschrumpfte Naphtha bildet häufig um die Brunnen herum ein hartes Pflaster, aus flachen Stücken bestehend. In anderen niedrigeren Gegenden ist der Sand mächtiger, doch scheint er überall nur ein späteres Geschenk des Meeres, das ihm auswarf und seine Vertheilung den Winden überliess, so wie es seinerseits den Sand früher durch die Winde aus der östlichen Sandwüste erhielt. Nicht ganz gleichgültig ist mir diese Bemerkung, denn sie soll den Nachweis begründen, dass die Insel Tschelekän aus einem von unten gehobenen Thonlager besteht und im Wesentlichen den gehobenen Inseln der Westküste des Caspischen Meeres gleichkommt, über die ich bei einer anderen Gelegenheit zu sprechen

haben werde, da ich viele derselben besucht habe. Auch auf Tschelekän giebt es Salsen, obgleich die Thonkegel sich mehr an den Naphthagängen gebildet zu haben scheinen. Auch hier giebt es getrocknete Sandsteinschichten, von denen ich jedoch nur dünne Bruchstücke und nicht zahlreich sah, und mächtige Bruchstücke muschelreichen Kalks, die wohl nicht weit her nach Tschelekän getragen, sondern wahrscheinlicher von Tschelekän weit herum geworfen sind. Ich sah zwar von diesen Kalkstein-Klötzen auf Tschelekän sehr wenig, aber Herr Eichwald beschreibt sie ausführlich. Der fossile Inhalt einiger scheint nach der Beschreibung so, dass ich darin den Inhalt der festen Concretionen zu erkennen glaube, die man oben an der Wolga bei Kamyschin ausgewaschen findet. Sollte diese Uebereinstimmung sich bestätigen, so wäre hier noch eine ältere Schicht durchbrochen, als sich auf den andern Inseln mir kundgegeben hat."

So weit Herr v. Bär. Der mir zur Untersuchung übergebene Neftedegil bestand aus Stücken von chocolatbrauner Farbe und starkem Geruche nach Steinöl. Undurchsichtig. Spec. Gewicht 0,956. Härte des Wachses. Unter 10° war die Masse spröde und zersprang beim Zerschlagen in splittrige Bruchstücke, mit matten, unebenen, feinkörnigen Bruchflächen. Bei 15° ist die Masse schon so weich, dass sie Eindrücke annimmt. Zwischen den Fingern geknetet, wurde sie so bildsam wie Wachs, war aber etwas klebriger. Bei 81° schmolz der Neftedegil zu einer öligen Flüssigkeit, die bei langsamen Erkalten, zwar nicht immer, aber in einigen Fällen, krystallinisch wurde und eine parallelfasrige Struktur annahm. Bei rascherem Erkalten erstarrte der Neftedegil zu einer auf der Oberfläche ebenen Masse mit feinkörnigem Bruche. Bei starker Erhitzung kommt der Neftedegil zum Kochen und verflüchtigt sich fast vollständig, unter Zurücklassung von nur wenig Kohle und Bildung von Destillationsprodukten von eigenthümlicher chemischer Natur.

An einer Flamme erhitzt, entzündet sich der Neftedegil nicht. Dagegen brennt er, mit einem Dochte versehen, mit klarer Flamme und ohne Rauch.

Von kochendem absoluten Alkohol wird der Neftedegil nur wenig angegriffen. Der grösste Theil bleibt ungelöst. Beim Erkalten des Alkohols scheidet sich eine wachsähnliche Substanz in durchscheinenden Flocken ab. Nach dem Verdunsten des Alkohols, aus dem sich die wachsähnliche Substanz abgeschieden hatte, bleibt eine geringe Menge braunes Harz.

100 Theile Neftedegil gaben auf diese Weise:

In Alkohol unlösliche wachsähnliche Substanz	66,28	Theile
In Alkohol lösliche wachsähnliche Substanz	17,77	„
Harz	13,33	„
Erdige Beimengungen	2,62	„
	100,00.	

In kochendem Aether erweicht der Neftedegil nach und nach, bleibt aber grössten Theils ungelöst.

Steinöl und Terpentinöl lösen den Neftedegil leicht und, bis auf die erdigen Beimengungen, vollständig auf Beim Verdunsten dieser Lösungen bleiben anfänglich ge latinöse Rückstände, die aber nach und nach zu Neftedegi mit ganz unveränderten Eigenschaften erhärten.

Mit fetten Oelen schmilzt der Neftedegil in jedem Ver hältnisse zusammen. Nach dem Erkalten haben die Ver bindungen die Consistenz der in gleichen Proportione zusammengesetzten Wachssalben.

Mit concentrirter Schwefelsäure schmilzt der Neftedeg zusammen, wird aber dabei unter Bildung von schweflig Säure und Abscheidung von Kohle zersetzt.

Chlor zeigt nur geringe Einwirkung auf Neftedeg Lässt man Chlorgas auf fein vertheilten Neftedegil ei wirken, so wird seine chocolat-braune Farbe etwas licht und zwar leder-braun. Beim Liegen an der Luft wird aber nach und nach wieder dunkelbraun wie zuvor.

Erhitzt man Neftedegil in einer Retorte bis zum Si den, so destillirt anfänglich eine ölige Substanz über, d aber immer dickflüssiger wird und zuletzt schon im Hal der Retorte zu einer Masse von der Consistenz der Butt erstarrt. In der Retorte bleibt, neben den erdigen B mengungen nur wenig Kohle zurück. Auch wird bei d Destillation nur wenig Gas gebildet.

100 Theile Neftedegil gaben bei dieser Operation:

Fettiges Destillat	87,79	Theile
Gas	4,58	„
Kohle	5,01	„
Erdige Beimengungen	2,62	„
	100,00.	

Das fettige Destillat war etwas weicher wie Butter, hatte einen unangenehmen brenzlichen Geruch und eine graue Farbe. Es war ein Gemenge von Brandölen mit einer eigenthümlichen Substanz, die grosse Aehnlichkeit mit Paraffin hatte, sich aber doch vom ihm unterschied. Diese Substanz kam in ihren Eigenschaften ganz mit der überein, die Malaguti bei der Destillation von Ozokerit erhielt und Ozokeritwachs nannte, und die nach der Formel $\overline{CH}$ zusammengesetzt war. Da aber diese Substanz kein Wachs ist, so habe ich sie *Keron* genannt.

Man kann das Keron auf verschiedene Weise von beigemengten Brandölen scheiden, nämlich:

1) Auf mechanischem Wege. Das Keron bildet nämlich mit den Brandölen keine chemische Verbindung; denn wenn man diese Substanzen zusammenschmilzt, so löst sich zwar das Keron in der Wärme in den Brandölen auf, scheidet sich aber bei der Abkühlung im krystallinischen Zustande wieder ab und kann nun durch mechanische Mittel, nämlich durch Fliesspapier, welches die Oele einsaugt, oder durch Ausgiessen von den Oelen getrennt werden.

2) Durch Schütteln mit kaltem Aether. Das Keron ist in kaltem Aether unlöslich, während die Brandöle davon gelöst werden. Nach dem Verdunsten des Aethers bleiben die Brandöle zurück und können nun durch fractionirte Destillationen in ein sehr flüchtiges Oel und in ein weniger flüchtiges Oel geschieden werden.

3) Durch wiederholtes Auskochen mit 10 Theilen Alkohol von 80 p. C. und Abkühlen des Gemenges. Das Keron ist in kochendem Alkohol von 80 p. C. nur sehr wenig löslich und scheidet sich beim Abkühlen vollständig ab. Die Brandöle dagegen bleiben im Alkohol gelöst. Destillirt man diese alkoholische Lösung der Brandöle, so verflüchtigt sich das flüchtigere Oel mit den Dämpfen des Weingeistes. In der Retorte bleibt ein dickes braunes

Oel, welches bei 10° noch flüssig bleibt, sich nicht verseifen lässt und keine Fettsäuren enthält.

Auf diese Weise zerfielen 100 Theile des fettigen Destillats des Neftedegils in:

Keron	37,0
Brandöle	63,0
	100,0.

Das Keron ist eine Substanz, die in ihrem äusseren Ansehen in der Mitte steht zwischen Wachs und Paraffin. Im rohen Zustande hat es, aus Neftedegil dargestellt, eine gelbe Farbe, kann aber durch wiederholte Destillation weiss erhalten werden.

Das Keron hat ein spec. Gew. von 0,893. Es schmilzt bei 67° zu einem klaren Oele, das beim Erkalten zu einer stark durchschneidenden, krystallinischen Masse erstarrt. Diese fühlt sich etwas fettig an und lässt sich zwischen den Fingern nicht kneten, sondern zerbröckelt wie Stearinsäure.

Das Keron ist ganz geruch- und geschmacklos. An einer Flamme erhitzt, entzündet sich das Keron nicht, brennt aber, mit einem Dochte versehen, mit klarer Flamme ohne allen Rauch.

Das Keron ist ein ganz indifferenter Stoff. Es röthet Lakmuspapier nicht im Geringsten und kann mit Alkalien nicht verseift werden. In kochendem absoluten Alkohol ist das Keron schwer löslich. 100 Theile kochender Alkohol lösen nur 1,104 Theile Keron auf. Beim Abkühlen dieser Lösung scheidet sich das Keron, als eine seidenglänzende krystallinische Masse ab, die so voluminös ist, dass Lösungen, die nur 1 p. C. Keron enthalten, zu einer breiigen Masse erstarren.

Nach dem Trocknen an der Luft, bildet das aus Alkohol krystallisirte Keron eine schwammige Masse von weisser Farbe und geringem Seidenglanze.

Gegen Aether verhält sich das Keron, wie gegen Alkohol.

In fetten und flüchtigen Oelen ist das Keron leicht und in jedem Verhältnisse löslich.

Erhitzt man Keron in einer Retorte mit 3 Theilen concentrirter Schwefelsäure, so wird es vollständig zersetzt, unter Entwickelung von schwefliger Säure und unter Abscheidung von Kohle. Hierbei destillirt keine Spur Paraffin über.

Durch dieses Verhalten kann das Keron leicht vom Paraffin unterschieden werden, da unter diesen Umständen das Paraffin nur wenig zersetzt werden und fast vollständig überdestilliren soll.

Aus vorstehenden Untersuchungen ergiebt sich, dass der Neftedegil identisch ist mit Ozokerit. Die Abweichungen, die beide Substanzen in Betreff der Farbe und der Bruchform zeigen, rühren offenbar von den erdigen Beimengungen und der geringen Menge von Steinöl her, die im Neftedegil enthalten sind. Dagegen sind spec. Gew., Schmelzpunkt, Verhalten gegen Lösungsmittel und Destillationsprodukte beider Substanzen ganz gleich.

Wir hätten jetzt noch die wichtige Frage zu beantworten: „Wozu kann der Neftedegil gebraucht werden?"

Die Beantwortung dieser Frage hängt natürlich von dem Preise ab, zu dem der Neftedegil in den Handel kommen wird. Da aber der Neftedegil theils in mächtigen Ablagerungen vorkommt, theils noch jetzt in solcher Menge in Steinöl gelöst aus der Erde quillt, dass Keder-Chan allein aus seinen Quellen über 100,000 Pud jährlich liefern könnte, so kann der Preis an Ort und Stelle des Vorkommens unmöglich hoch gehalten werden. Nehmen wir diesen Preis zu 50 Cop. pr. Pud an und rechnen wir für Transport bis Moskau 60 Cop. und für Spesen 40 Cop., so würde sich der Preis des Neftedegils in Moskau zu 1 R. 50 Cop. stellen. Bei einem so niedrigen Preise würde der Neftedegil vielseitige Anwendung finden können. Derselbe könnte nämlich das theuere Wachs, das im rohen Zustande 10 R., gebleicht sogar 20 R. pr. Pud in Moskau kostet, in allen den Fällen ersetzen, wo die braune Farbe und der Steinölgeruch nicht stören. Namentlich wäre der Neftedegil als billiges Leuchtmaterial zu brauchen. In Chiva und Buchara werden daraus Kerzen bereitet, die billiger zu stehen kommen als Talglichter. Der Neftedegil

liesse sich ferner, theils für sich, theils mit einer kleinen Menge Asphalt zusammengeschmolzen, anwenden, um als Anstrich zu dienen für die in Russland so allgemein gebräuchlichen Dächer aus Eisenblech. Ein solcher Anstrich würde eben so dauerhaft sein und viel billiger zu stehen kommen, als der bisher allein übliche Anstrich aus Leinölfirniss.

Neftedegil liesse sich endlich brauchen als Ersatz des Wachses bei der Fabrikation von Wachstuch, zu vielen Pflastern, Salben und Schmieren, zum Kalfatern der Schiffe, als Aetzgrund beim Kupferstechen und Glasätzen, zum Modelliren, zu architektonischen Zwecken, als Schutz der Gebäude gegen Feuchtigkeit, als Fensterkitt, zur Fabrikation von Leuchtgas u. s. w.

2) *Ueber Baikerit.*

Kürzlich schickte mir Herr Wassily Nikititsch Rukowischnikoff eine Substanz zu näherer Untersuchung, die sich in grosser Menge, auf Klüften im Gesteine, in den Umgebungen des Baikalsee's vorfinden soll. Da diese Substanz verschieden ist von andern bisher bekannten Fossilien, so habe ich ihr den Namen *Baikerit* gegeben.

Der Baikerit hat grosse Aehnlichkeit mit Neftedegil, ist aber etwas weicher und dunkler gefärbt. Farbe dunkel chokolatbraun. In der Kälte von der Härte des Wachses, aber schon bei 15° nicht mehr brüchig, sondern biegsam. In der Hand wird der Baikerit schneller erweicht wie Wachs und Neftedegil und lässt sich dann leicht zwischen den Fingern kneten. Fühlt sich etwas fettig an. Hat einen nur schwachen, pflasterähnlichen Geruch, der verschieden ist von dem starken Steinölgeruche des Neftedegils. Spec. Gewicht 0,92. Schmilzt bei 52° C. zu einer öligen Flüssigkeit, die, bei noch stärkerer Erhitzung, zum Kochen kommt und unter Bildung gleicher Produkte wie der Neftedegil und unter Zurücklassung von nur wenig Kohle, überdestillirt.

An einer Flamme erhitzt, entzündet sich der Baikerit nicht. Mit einem Dochte versehen, brennt er mit heller

Flamme, aber unter Bildung von viel Rauch, weshalb sich der Baikerit zur Anfertigung von Kerzen nicht eignen würde.

In kochendem Aether, Steinöl und Terpentinöl löst sich der Baikerit vollständig auf.

Von kochendem Alkohol wird der Baikerit viel stärker angegriffen, als der Neftedegil. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung scheidet sich eine wachsähnliche Substanz in schmutzig weissen Flocken ab. Der hiervon abfiltrirte Alkohol hinterliess beim Verdunsten ein bei 15° dickflüssiges Harz. Ungelöst liess der Alkohol eine braune wachsähnliche Substanz. Erdige Beimengungen waren im Baikerit nur 0,39 p. C. enthalten.

100 Theile Baikerit gaben auf diese Weise:

In Alkohol unlösliche wachsartige Substanz	7,02	Theile
In Alkohol lösliche wachsartige Substanz	60,18	„
Dickflüssiges Harz	32,41	„
Erdige Beimengungen	0,39	„
	100,00.	

Der in Alkohol lösliche wachsartige Körper war in der Kälte spröde. Beim Drücken zwischen den Fingern erweichte er und fühlte sich dabei etwas fettig an. Dabei war er nicht knetbar; da die Stücke nicht zusammenklebten. An den Kanten stark durchscheinend. Ganz geruch- und geschmacklos. Spec. Gewicht 0,90. Schmelzpunkt 59° C. Löst sich in 100 Theilen kochenden Alkohols und scheidet sich beim Erkalten vollständig in schmutig weissen Flocken ab.

Das Harz des Baikerits war bei 15° dickflüssig, wie Theer. Es war braun gefärbt und durchsichtig. Hatte einen sehr schwachen balsamischen Geruch und einen scharfen, dem Holztheere ähnlichen Geschmack. Bei 10° wurde es körnig krystallinisch, blieb aber dabei schmierig, wie Honig. Löste sich leicht und vollständig in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung wurde bei Zusatz von Wasser milchig.

In einer Retorte zum Kochen erhitzt, wird der Baikerit zersetzt. Es destillirt eine ölige Substanz über, die zu einer Masse, von der Consistenz der Butter erstarrt und die ein Gemenge von Keron mit Brandölen ist. Dabei wird nur wenig Gas gebildet und in der Retorte bleibt

nur wenig Kohle zurück. Als Produkte der Destillation erhielt man, von 100 Theilen Baikerit:

Kohle	5,36
Gas	5.36
Brandöl	35,33
Keron	53,95
	100,00.

Der Baikerit fand bisher gar keine technische Anwendung. Nur zu medicinischen Zwecken wurde er gebraucht, nämlich als ein bewährtes Hausmittel gegen rheumatische Schmerzen. Man erweicht den Baikerit durch Erwärmen und reibt damit die schmerzhaften Stellen des Körpers ein. Da aber der Baikerit bei der Destillation 53,95 p. C. Keron liefert, eine Substanz, die zur Fabrikation von Kerzen ebenso gut verwandt werden kann, wie Wachs, Paraffin und Stearinsäure, so würde ich rathen, den Baikerit zur Fabrikation von Keron zu verwenden, vorausgesetzt, dass sich der Baikerit wirklich in so grosser und unerschöpflicher Menge am Baikalsee vorfindet, wie man mir sagte. Es wäre wünschenswerth, dass darüber zuverlässige Erkundigungen eingezogen würden.

3) *Ueber das Vorkommen eines grossen Lagers von Asphalt in der kleinen Tschetschna.*

Als ich im Jahre 1830 den Kaukasus bereiste, um die dortigen Mineralquellen zu untersuchen, kam ich auch in die kleine Tschetschna oder den Landstrich zwischen dem Terek und dem Argun. Nicht weit vom rechten Ufer des Terek erhebt sich in dieser Gegend ein Höhenzug, aus Sandstein bestehend, der dadurch berühmt ist, dass ihm an zwei Punkten, nämlich bei Starajurt und bei Memukaijurt Quellen fast kochenden Wassers entströmen. Die Hitze einzelner Wasseradern dieser Quellen steigt bis 72° R. Hat man diesen Höhenzug überschritten, so kommt man in eine grosse Ebene, die in ihrem nördlichen Theile Steppen-Charakter hat, in der Nähe des Arguns aber stark bewaldet ist. 10 Werst von der Festung Grosnaja erhebt sich aus dieser Ebene eine Gruppe von Hügeln, aus Mergel bestehend. In der Mitte dieser Hügel findet sich, in einer kesselförmigen Vertiefung, eine Naphthaquelle. Es ist dies

eine mit Holz ausgelegte Grube, in der auf einem trüben, Eisenvitriol enthaltenden Wasser, eine braune, dicke Naphtha schwimmt. Diese Flüssigkeiten werden begleitet von einem ununterbrochenen Strome von reinem Kohlenwasserstoffgase. Diese Stelle giebt täglich 20 Wedro Naphtha, aus der in einem nebenstehenden Gebäude durch Destillation Steinöl bereitet wird. Der dabei zurückbleibende Asphalt findet sogleich seine Verwendung als Brennmaterial für die Destillirapparate.

Als ich diese Naphthaquelle sah, drängte sich mir die Frage auf: Was ist aus dem im Steinöle gelösten Asphalte geworden, zu der Zeit, als die Quelle noch nicht ausgebeutet wurde? Die Lösung dieser Frage war leicht, denn von der kesselförmigen Vertiefung aus, in der die Quelle liegt, führte eine Schlucht nach der Ebene, am Fusse der Hügel. Die Naphtha konnte daher nur auf diesem Wege nach der Ebene abgeflossen sein. In der That fand sich nicht allein in dieser Schlucht, sondern auch in der Ebene, am Fusse der Hügel, ein mächtiges Asphaltlager vor. Ich habe dasselbe über eine Werst weit verfolgt, ohne sein Ende finden zu können.

Eine Probe von Asphalt von diesem Lager verhielt sich wie folgt:

Die Masse hatte eine dunkelbraune fast schwarze Farbe und roch stark nach Steinöl. Der Bruch war matt und uneben von kleinem und feinem Korne. Bei gewöhnlicher Temperatur war die Masse brüchig. In der Hand erwärmt, wurde sie weich und etwas knetbar, blieb aber dabei, wegen der starken erdigen Beimengung viel bröcklicher als Wachs und Neftedegil. Bei stärkerer Erhitzung erweichte das Fossil zu einer elastischen Masse, kam aber nicht in gleichförmigen Fluss. An einer Flamme erhitzt entzündet es sich und brannte mit lebhafter Flamme, aber unter Bildung von viel Rauch.

In Steinöl und Terpentinöl war das Fossil, bis auf die erdigen Beimengungen, vollständig löslich.

Beim Kochen mit Alkohol entstand eine gelbe Tinktur, aus der sich beim Abkühlen keine Spur eines wachsähnlichen Stoffes abschied. Nach dem Verdunsten des Alko-

hols blieben 5 p. C. eines dickflüssigen Harzes, von der Beschaffenheit des Baikeritharzes.

Beim Behandeln des mit Alkohol ausgekochten Fossils mit Aether, lösten sich 39,80 p. C. Asphalten, das nach dem Verdunsten des Aethers als eine durchsichtige, dunkelbraune, extraktähnliche Substanz zurückblieb.

Ungelöst liess der Aether 55,20 p. C. erdige Beimengungen. Auf diese Weise zerfielen 100 Theile des fossilen Asphalts in:

Asphalten	39,80
Harz	5,00
Erdige Beimengungen	55,20
	100,00.

Der Destillation unterworfen, gaben 100 Theile fossiler Asphalt folgende Produkte:

Kohle	12,8
Gas	4,0
Wasser	6,4
Brandöle	21,6
Erdige Beimengungen	55,2
	100,0.

Das Brandöl des Asphalts hatte eine dickflüssige Consistenz, braune Farbe und einen brenzlichen Geruch. Dasselbe löste sich vollständig in einer hinreichenden Menge kochenden Alkohols. Nach der Abkühlung der Lösung schied sich ein Theil des Oels in Tropfen ab. Von Keron, Paraffin und Fettsäuren war keine Spur in diesem Oele enthalten.

Der Asphalt des oben beschriebenen Lagers wurde bisher gar nicht benuzt. Derselbe könnte aber, da er in vielen Millionen von Puden zu Tage liegt, zur Destillation des oben erwähnten Brandöls benutzt werden. Auch würde dieser Asphalt, mit gleichen Theilen Neftedegil zusammengeschmolzen und heiss aufgetragen, einen sehr billigen und dauerhaften Anstrich für Holz und Metall geben, um diese Stoffe vor der Einwirkung der Luft und des Wassers zu schützen. Dieser Anstrich würde sich namentlich für Schiffe, Zäune und Dächer eignen. Endlich liesse sich dieser Asphalt in vielen Fällen als Brennmaterial benutzen, da er eine lebhafte Flamme giebt. Er würde daher, an Ort und Stelle, in Flammöfen zu Schmelz-

cessen, zum Heizen von Dampfkesseln und zu Destil-
ionen und zu Abdampfungen ganz gut zu brauchen sein.

Noch muss ich darauf aufmerksam machen, dass die
ıffindung von ächtem Asphalte am Kaukasus den Beweis
fert, dass die Naphtha der dortigen Quellen nicht blos
:ftedegil-Naphtha ist, sondern, dass auch Asphalt-Naphtha
ırkommt. Es wird dadurch zweifelhaft, ob die Kir ge-
ınnte Substanz auch stets mit dem Neftedegil identisch
:i. Es wäre daher wünschenswerth, dass der Kir aus den
ruben der Umgebungen von Baku einer chemischen Un-
ersuchung unterworfen würde, um diesen Punkt in's Klare
u bringen.

XLVI.

Untersuchung eines bei Mainz gefundenen Meteorsteins.

Von

Ferdinand Seelheim,

Assistent am chemischen Laboratorium zu Wiesbaden.

(Aus d. Jahrb. des Vereins für Naturkunde im Herzogthum Nassau Heft XII.)

Der Meteorstein, dessen Analyse ich nachstehend mit-
theile, wurde mir von Herrn Dr. Gergens in Mainz, wel-
cher denselben aufgefunden hat, zugestellt. Herr Dr. Ger-
gens theilte mir darüber Folgendes mit:

„Vor einigen Jahren wurde auf der Anhöhe oberhalb
Mainz in der Nähe der Pariser Chaussee beim Umpflügen
:ines Ackers in kalkhaltigem Boden ein Stein gefunden,
welchen man für Erz hielt und mir endlich zur näheren
Untersuchung brachte. Dieser Stein mochte damals etwa
$3^1/_2$ Pfunde wiegen, und hatte äusserlich das Ansehen eines
:isenhaltigen stark verwitterten Dolerites, hier und da mit
ıeu entstandener Kruste kalkhaltigen Brauneisensteins
iberzogen. Von einer Rinde mit Ausnahme der später

durch Oxydation erzeugten, ist nichts zu bemerken; was man dafür halten könnte, ist wohl nur durch Reibung geglättet. Der Stein ist offenbar ein Bruchstück eines weit grösseren Meteoriten, und hatte, als er mir gebracht wurde, scharfkantige Ecken.

Das specifische Gewicht des ganzen Steins betrug 3,44. Beim Zerschlagen zeigte sich die Verwitterung bis in das Innere des Steins vorgedrungen, nur einzelne dichtere Parthieen, etwa die Hälfte der ganzen Masse, waren noch wenig zersetzt, dunkelbraun und zeigten dunkelstahlgraue metallglänzende Klümpchen von unregelmässig geflossener Gestalt und in der sehr festen dunkelbraunen Masse des Steines eine Menge blättrig krystallinischer metallischer Flitterchen. Alle metallglänzenden Parthien sind dem Magnete folgsam, ziehen das Eisen aber nicht an und erhalten in Chlorkupferlösung einen Ueberzug von metallischem Kupfer. Das verwitterte Silikat hat grosse Aehnlichkeit mit einem stark zersetzten Olivin, ist schmutzig gelblichbraun, die festen Körner olivengrün, körnig; hier und da sind einzelne weniger zersetzte Körner zu bemerken, welche durch undeutliche Blätterdurchgänge, graue Farbe und matten, fettigen Glasglanz einige Aehnlichkeit mit Labrador haben.

Die am wenigsten verwitterten dichteren Theile sind bräunlich-schwarz, werden nach aussen hin allmählich dunkelgelblichbraun; ihr Bruch ist im Grossen ziemlich muschlich, im Kleinen splittrig, in feinen Splitterchen an den dunkelsten schwarzbraunen Stellen undurchsichtig, an den gelblichbraunen, an welchen offenbar die Zersetzung schon begonnen hat, hyazinthroth durchscheinend, allenthalben erfüllt mit den oben beschriebenen metallischen Flitterchen. Es fanden sich auch einige metallische Körnchen, welche die Grösse einer halben Erbse erreichten, in sehr unregelmässigen kaum etwas grösseren Blasenräumen steckten und wie gesagt eine deutlich geflossene Oberfläche haben.

Diese Metallverbindung (Phosphornickeleisen) ist muschlich im Bruch, spröde und in den Blasenräumen mit dünner lauchgrüner erdiger Rinde überzogen.

An einer Stelle des am wenigsten zersetzten Gesteines itzen in einer kleinen Spalte sehr feine perlmutterglänende lauchgrüne Blättchen, ähnlich dem Chloritoid; an n einer anderen, in einem alten Sprunge, ein dünner Ueberzug, den ich nach Härte, Glanz und Verhalten gegen Salzsäure für später eingedrungenen Gyps halte, was bei lem Gypsgehalte des Bodens, in welchem der Stein vieleicht schon Jahrhunderte eingebettet war, nicht auffalend ist."

Die zur Analyse verwendeten Stücke gehörten dem nneren am wenigsten zersetzten Theile an und bestanden in unbestimmt eckigen, wenig stumpfkantigen Bruchstücken mit unebener Oberfläche, auf der sich überall die theils fein eingesprengten, theils in feinen Körnern auftretenden metallglänzenden grösstentheils stahlgrauen Partikelchen zeigten.

Das specifische Gewicht ist 3,26. (Das von Herrn Dr. Gergens gefundene bezieht sich auf den ganzen Stein.) Die Härte ist ungefähr gleich der des Apatits. Vor dem Löthrohr runden sich die Kanten ab.

Was die Farbe und Durchsichtigkeit betrifft, so füge ich dem von Herrn Dr. Gergens hierüber Mitgetheilten noch hinzu, dass das Pulver, welches sich sonst nur durch eine hellere Schattirung unterscheidet, unter dem Mikroskope bei mässiger Vergrösserung hauptsächlich aus durchsichtigen und durchscheinenden Stücken von grünlichgelber bis brauner Farbe besteht, unter denen hin und wieder auch wasserhelle, sowie die unten angeführten accessorischen Bestandtheile vorkommen.

Beim Behandeln mit Salzsäure entwickelt sich eine geringe Menge Wasserstoffgas, dem eine Spur Schwefelwasserstoff beigemengt ist, durch Bleipapier nachweisbar.

Durch diese Behandlung wird der Stein in zwei Silikate zerlegt, in ein zersetzbares, dessen Lösung etwas gelblich gefärbt ist, und nach kurzem Stehen gelatinirt, und in ein unlösliches, welches sich als graues Pulver zu Boden setzt.

Der zur quantitativen Analyse eingeschlagene Weg war folgender:

Ein Theil des feinen gut gemischten Pulvers wurde mit starker Salzsäure längere Zeit erwärmt, das Ganze im Wasserbade zur Trockne gebracht und anhaltend einer Temperatur von 100° ausgesetzt zur Abscheidung der Kieselsäure.

In der von Kieselsäure befreiten Lösung mussten zunächst Eisen, Nickel und Magnesia bestimmt werden. Nachdem vorher durch Schwefelwasserstoff unter gelinder Erwärmung kleine Mengen von Kupfer und Zinn ausgeschieden waren, wurde mit Salpetersäure oxydirt und das Eisen durch zweimaliges Fällen mit kohlensaurem Baryt und Auswaschen mit Kohlensäure haltendem Wasser vom Nickel getrennt, das Nickel nach der Entfernung des Baryts mit farblosem Schwefelammonium niedergeschlagen, in Nickeloxydul übergeführt und als solches gewogen. Im durch Eindampfen concentrirten Filtrate konnte die Magnesia, da kein Kalk vorhanden war, direct mit phosphorsaurem Natron und Ammon ausgeschieden werden.

Der nach dem Verdampfen mit Salzsäure ungelöst gebliebene Antheil wurde von der Kieselsäure des zersetzbaren Silikates durch Behandeln mit kohlensaurem Natron befreit.

Um die Gewichtsmenge der Bestandtheile des durch Salzsäure nicht zersetzbaren Silikates zu ermitteln, schien es mir am gerathensten, den ursprünglichen Stein zu benutzen.

Es wurde zu dem Ende eine Portion mit kohlensaurem Natron-Kali und Salpeter aufgeschlossen, die Schmelze mit Salpetersäure behandelt, die Kieselsäure abgeschieden und durch Anwendung desselben Verfahrens, wie bei der Analyse des löslichen Silikates, ein Niederschlag durch kohlensauren Baryt erhalten, der das gesammte Eisen, die Thonerde und die sogleich zu erwähnende Phosphorsäure enthielt. Nachdem derselbe in Salzsäure gelöst, und der Baryt mit Schwefelsäure ausgefällt worden war, ergab sich die Gesammtmenge dieser drei Bestandtheile als

ammonniederschlag, dessen Eisengehalt durch Titriren t übermangansaurem Kali, die Thonerde nach Abzug r Phosphorsäure aus der Differenz gefunden wurde.

Endlich geschah die Bestimmung des, einen Bestandeil ausmachenden, Kalis durch Aufschliessen mit Fluorasserstoff, Ausfällen mit reiner Kalkmilch und nach wierholtem Fällen mit kohlensaurem Ammon durch Ueberhrung in schwefelsaures Kali.

Es bleiben jetzt noch die als fremdartige Beimengun-n anzusehenden Bestandtheile übrig, deren Bestimmungsethoden ebenfalls noch eine kurze Erwähnung finden ögen.

Für die Ermittlung des Chroms wählte ich die Meiode von P. Hart durch Schmelzen mit Borax etc. (S. es. Journ. *LXVII*, 320.) Die hierbei aus dem beigeengten Schwefelkies gebildete Schwefelsäure musste, beufs der Ueberführung der Chromsäure in chromsaures leioxyd, zuvor mittels Strontianlösung abgeschieden erden.

Die einen weiteren Gemengtheil ausmachende Phoshorsäure lieferte in einer durch verdünnte Salzsäure und i einer durch Königswasser erhaltenen Lösung, nach der onnenschein'schen Methode, hinlänglich genau überinstimmende Resultate, so dass die Abwesenheit einer ägbaren Menge unoxydirten Phosphors hierdurch darethan ist.

Der Schwefel ist so gut wie ganz als Schwefelkies in esem Meteoriten enthalten, da, wenn Einfach-Schwefelsen vorhanden wäre, die Schwefelwasserstoffentwicklung trächtlicher gewesen sein würde; präformirte Schwefelure fand sich nicht. Die Gewichtsbestimmung wurde in ner Königswasserlösung vorgenommen.

Schliesslich wurde noch der Wassergehalt durch Glün im trocknen Luftstrome und Auffangen des Wassers i Chlorcalciumrohr ermittelt.

Die ganze Analyse führte ich mit bei 100° getrocktem Meteorstein aus.

			Sauerstoff.	
Lösliches gelatinirendes Silikat 52,23 p. C.	18,29	FeO	4,06	10,94
	2,08	NiO	0,44	
	16,12	MgO	6,44	
	15,74	SiO_2	8,17	
Unlösliches Silikat 39,26 p. C.	13,49	Al_2O_3	6,31	1,00
	3,60	FeO	0,80	
	1,21	KO	0,20	
	20,96	SiO_2	10,88	
Sonstige Bestandtheile 8,56 p. C.	3,86	FeS_2		
	2,13	Nihaltiges Fe		
	0,46	Cr_2O_3		
	0,60	PO_5		
	1,51	HO		
	Spuren von Cu, Sn, Mn, CaO.			
	100,05.			

Berechnet man aus den Sauerstoffverhältnissen Formeln, so erhält man für das unlösliche Silikat $2(R_2O_3, 2SiO_2) + RO, SiO_2$. Dieser entspricht das Sauerstoffverhältniss 6 : 1 : 10.

Zieht man den kleinen Rest der Kieselsäure mit zum löslichen Silikat, so erhält man annährend die Formel $2RO, SiO_2$. Dasselbe giebt sich mithin als Olivin zu erkennen. Diese Formel wird noch wahrscheinlicher, wenn man bedenkt, dass der kleine Ueberschuss von RO daher kommt, dass das Eisen hier als Oxydul berechnet ist, während doch ein kleiner Theil als Oxyd darin enthalten ist, der indessen nicht näher bestimmt werden konnte.

Der als Nickel enthaltendes Eisen aufgeführte Bestand theil ist durch den Magneten ausgezogen. Er stellte zum Theil metallglänzende stahlgraue feine Körner, die sich beim Hämmern ganz wenig abplatten liessen, theils schwarze schwammige Massen dar, war vollständig unter Wasserstoffentwicklung in Salzsäure löslich.

Er wurde qualitativ untersucht, und bestand grösstentheils aus Eisen, aus wenig Nickel und einer Spur Phosphor.

XLVII.

Ueber die Trennung des Kupfers vom Zink und des Cadmiums vom Zink mittelst Schwefelwasserstoff.

Von

Rudolph Grundmann.

Es ist unter den Analytikern ein Streit der Meinun-
en entstanden, ob Kupfer von Zink durch Fällung des
rsteren aus saurer Lösung mittelst Schwefelwasserstoff
enau geschieden werden könne oder nicht. In den letz-
eren Jahren sind Rivot und Bouquet*), sowie Cal-
ert**) entschieden dagegen, Spirgatis***) ist dafür auf-
etreten. Calvert meint, dass diese Trennungsmethode
ünftighin als ungenau durchaus verworfen werden müsse,
nd stützt diesen Ausspruch auf die von ihm gemachte
rfahrung, dass selbst eine grosse Menge freier Säure
ie Fällung des Zinkes durch Schwefelwasserstoff nicht
erhüte.†)

Unter diesen Umsänden unternahm ich auf Veranlas-
ung des Herrn Professor Fresenius und unter seiner
eitung eine genaue Untersuchung dieses Gegenstandes
nd verband damit zugleich die weitere über die Tren-
ung des Cadmiums von Zink mit Schwefelwasserstoff.

Das Resultat meiner Arbeit schicke ich gleich hier
oraus:

Eine Trennung von Kupfer oder Cadmium von ziemlich viel ink gelingt durch einmalige Fällung nie ganz befriedigend, wäh-nd das Ziel durch zwei- oder dreimalige Fällung unter Berück-chtigung bestimmten Säurezusatzes stets sicher zu erreichen ist.

---

*) Dies. Journ. LIV, 203.
**) Dies. Journ. LXXI, 155.
***) Dies. Journ. LVIII, 351.
†) Vgl. auch Martin in d. Journ. LXVII, 371. D. Red.

Zu den vorzunehmenden Versuchen bereitete ich mir folgende Flüssigkeiten:

1) *Eine Lösung von reinem Kupfervitriol in Wasser.* Der Gehalt derselben wurde festgestellt, indem wiederholt 10 C. C. mit reiner Kalilauge gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen wurde. 10 C. C. lieferten im Mittel 0,2864 Grm. Kupferoxyd.

2) *Eine Lösung von reinem Chlorcadmium in Wasser.* Reines kohlensaures Cadmiumoxyd wurde mit Vermeidung eines irgend erheblichen Ueberschusses in verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung mit Wasser verdünnt. 10 C. C. derselben lieferten durch Fällen mit kohlensaurem Natron, Auswaschen und Glühen im Mittel 0,4254 Grm. Cadmiumoxyd.

3) *Eine Lösung von reinem Zinkvitriol in Wasser.* 10 C. C. lieferten durch Fällung mit kohlensaurem Natron, Auswaschen und Glühen im Mittel 0,2118 Grm. Zinkoxyd.

4) *Wässrige Salzsäure* von 1,10 spec. Gewicht.

Es kam vor Allem darauf an, diejenige Menge Säure zu ermitteln, welche nothwendig ist, um die sonst gleichzeitige Fällung des Zinks zu verhindern. Die folgende Tabelle giebt darüber Aufschluss.

I.

Salzsäure Spec. Gew. 1,100.	Zinklösung 0,2118 Grm. in 10 C. C.	Wassermenge.	Bemerkungen.
1 C. C.	10 C. C.	100 C. C.	In 3½ Stunden war durch Einleiten von Schwefelwasserstoff alles Zink gefällt. Eintreten der Fällung binnen 3 bis 4 Minuten.
2 „	10 „	100 „	Nach 3½stündigem Einleiten von Schwefelwasserstoff war das Zink theilweise gefällt.
3 „	10 „	100 „	Nach 7stündigem Einleiten von Schwefelwasserstoff war das Zink theilweise gefällt.
4 „	10 „	100 „	Nach 9 Stunden war noch nichts gefällt.

Man ersieht aus der Tabelle, dass 4 C. C. Salzsäure i 114 C. C. Gesammtmenge der Flüssigkeit nothwendig ıren, um die Fällung des Zinks zu verhindern.

Gleichzeitig stellte ich mit der Kupfer- und der Cadiumlösung dieselben Versuche an, deren Resultate nachehende Tabelle ergiebt.

Salzsäure Spec. Gew. 1,100.	Kupferlösung in 10 C. C. 0,2864 Grm.	Wassermenge.	Bemerkungen.
1 C. C.	5 C. C.	20 C. C.	Vollständige Fällung durch Schwefelwasserstoff.
3 „	5 „	20 „	Desgl.
4 „	5 „	20 „	Desgl.
6 „	5 „	20 „	Desgl.
8 „	5 „	20 „	Desgl.

Salzsäure Spec. Gew. 1,100.	Cadmiumlösung in 10 C. C. 0,4254 Grm.	Wassermenge.	Bemerkungen.
1 C. C.	5 C. C.	60 C. C.	Vollständige Fällung durch Schwefelwasserstoff.
2 „	5 „	60 „	Desgl.
3 „	5 „	60 „	Desgl.
3½ „	5 „	60 „	Desgl.
„	5 „	60 „	Keine Fällung.

Die Kupferlösung wurde, wie die Tabelle angiebt, bei nem auch noch so grossen Gehalte von Säure vollständ*g ausgefällt; blieb aber die Flüssigkeit nach der Fäl*ng einige Zeit *mit der* Luft in Berührung, so war im

Filtrate durch Verdünnen mit Schwefelwasserstoffwasser wieder Kupfer nachzuweisen.

Anders verhielt sich die Cadmiumlösung; dieselbe wurde bei einem Gehalte von 4 C. C. Säure in 69 C. C. Gesammtmenge der Flüssigkeit nicht mehr gefällt.

Bevor ich die Resultate der Trennungsversuche angebe, will ich den dabei angewandten Gang mit wenigen Worten beschreiben.

Die Menge der Flüssigkeit betrug in jedem Falle 114 C. C., da nach der Tabelle I. ebenfalls 114 C. C. gebraucht worden sind. Es waren daher dieselben Bedingungen gegeben und man konnte voraussetzen, dass die zugefügten 4 C. C. Salzsäure hinreichen würden, die Fällung des Zinks zu verhindern.

Die Flüssigkeit wurde nun längere Zeit mit Schwefelwasserstoff behandelt, der Niederschlag von Schwefelkupfer oder Schwefelcadmium, nachdem er sich abgesetzt hatte, gesammelt, mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen und getrocknet; nachdem derselbe vollständig trocken war, wurde er vorsichtig geröstet, das Filter eingeäschert und der Rückstand sammt der Filterasche in Salzsäure gelöst. Die überschüssige Säure wurde durch Eindampfen entfernt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, dann filtrirt nnd, nachdem wieder 4 C. C. hinzugesetzt worden waren, das Ganze auf 114 C. C. Flüssigkeit gebracht. Nachdem nun zum zweiten Male längere Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet worden war, wurde der Niederschlag gesammelt, gewaschen und getrocknet, dann wiederum verbrannt, in Salzsäure gelöst und mit chemisch-reiner Aetzkalilösung, beziehungsweise kohlensaurem Natron, gefällt, der Niederschlag gewaschen, getrocknet, geglüht und endlich gewogen.

Aus dem ersten Filtrate wurde das Zink, nachdem der Schwefelwasserstoff durch Erhitzen verjagt worden war, mit kohlensaurem Natron gefällt, der Niederschlag wie bekannt behandelt und gewogen. Dasselbe geschah mit dem *Filtrate,* welches man nach der zweiten Fällung erhielt.

Trennung des Kupfers vom Zink.

gewandte Mengen.	Erhaltenes Kupferoxyd nach 2mal. Fällung.	Menge des Zinkoxyds nach der ersten Fällung.	Menge des Zinkoxyds nach der zweiten Fällung.	Gesammtmenge des Zinkoxyds.
1 a. C. Zinklös. C. Kupferl. C. Salzs. C. Wasser.	0,5731 statt 0,5728 Gr.	0,2100 Gr.	0,016 Gr.	0,2116 statt 0,2118 Gr.
1 b. C. Zinklös. C. Kupferl. C. Salzs. C. Wasser.	0,5732 statt 0,5728 Gr.	0,2093 Gr.	0,0020 Gr.	0,2113 statt 0,2118 Gr.
2. C. Zinklös. C. Kupferl. C. Salzs. C. Wasser.	0,5729 statt 0,5728 Gr.	0,4234 Gr.	0,0021 Gr.	0,4234 statt 0,4236 Gr.
3 a. C. Zinklös. C. Kupferl. C. Salzs. C. Wasser.	0,2879 statt 0,2864 Gr.	0,6313 Gr.	0,0025 Gr.	0,6338 statt 0,6354 Gr.
3 b. C. Zinklös. C. Kupferl. C. Salzs. C. Wasser.	0,2871 statt 0,2864 Gr.	0,6321 Gr.	0,0028 Gr.	0,6349 statt 0,6354 Gr.

Trennung des Cadmiums vom Zink.

gewandte Mengen.	Erhaltenes Cadmiumoxyd nach 2maliger Fällung.	Menge des Zinkoxyds nach der ersten Fällung.	Menge des Zinkoxyds nach der zweiten Fällung.	Gesammtmenge des Zinkoxyds.
1 a. C. Zinklös. C. Cadmiumlösung C. Salzs. C. Wasser.	0,8510 Gr. statt 0,8508 Gr.	0,2095 Gr.	0,0018 Gr.	0,2113 statt 0,2118 Gr.

Angewandte Mengen.	Erhaltenes Cadmiumoxyd nach 2maliger Fällung.	Menge des Zinkoxyds nach der ersten Fällung.	Menge des Zinkoxyds nach der zweiten Fällung.	Gesammtmenge des Zinkoxyds.
1b. 10 C. C. Zinklös. 20 C. C. Cadmiumlösung 4 C. C. Salzs. 80 C. C. Wasser.	0,8516 statt 0,8508 Gr.	0,2080 Gr.	0,0021 Gr.	0,2101 statt 0,2118 Gr.
2a. 20 C. C. Zinklös. 20 C. C. Cadmiumlösung 4 C. C. Salzs. 70 C. C. Wasser.	0,8521 statt 0,8508 Gr.	0,4214 Gr.	0,0015 Gr.	0,4229 statt 0,4236 Gr.
2b. 20 C. C. Zinklös. 20 C. C. Cadmiumlösung 4 C. C. Salzs. 70 C. C. Wasser.	0,8519 statt 0,8508 Gr.	0,4217 Gr.	0,0013 Gr.	0,4230 statt 0,4236 Gr.
3. 30 C. C. Zinklös. 10 C. C. Cadmiumlösung 4 C. C. Salzs. 72 C. C. Wasser.	0,4265 statt 0,4254 Gr.	0,6313 Gr.	0,0028 Gr.	0,6341 statt 0,6354 Gr.

Geht man die erhaltenen Resultate aufmerksam durch, so erkennt man, dass die Kupfer- und Cadmiumoxydbestimmungen ohne Ausnahme um ein Geringes zu hoch, die Zinkbestimmungen dagegen um etwa den gleichen Betrag zu niedrig ausgefallen sind, woraus zu ersehen, dass auch bei zweimaliger Fällung noch eine Spur Zink mit dem Schwefelkupfer und Schwefelcadmium niederfällt. Der Betrag ist aber so gering, dass der dadurch veranlasste Fehler ganz und gar in die gewöhnlichen Fehlergrenzen guter Bestimmungsmethoden fällt, so dass man wohl nur selten genöthigt sein dürfte, die Trennung durch eine dritte Fällung noch vollständiger zu machen.

XLVIII.
Notizen.

1) *Ueber den Fichtelit.*

Das fossile Harz, welches schon vor 16 Jahren Bromeis unter dem Namen Fichtelit beschrieben hat, ist neuerdings von T. E. Clark zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIII, 236).

Das Material zu den Versuchen ist ebenfalls aus jenen Torflagern bei Redwitz entnommen, in welchen grosse Massen fossiler Stämme und Zweige von Birken, Erlen und Hasel neben vorwaltenden Fichten zusammengehäuft liegen. Das fragliche Harz findet sich im Fichtenholz und zwar vorzugsweise zwischen den Jahresringen, wo es oft $^1/_{10}$ Zoll dicke Schichten bildet, aber auch sonst in allen Theilen des Holzes. Theils glänzende durchsichtigte Blättchen, theils krystallinische Körnchen mit holziger Substanz gemischt ist die Form, unter welcher sich das Harz darbietet.

Behufs der Gewinnung des Harzes wurde das in feine Späne zerkleinerte Holz mit Aether mehrmals ausgekocht, der Aether abdestillirt und der Rückstand mit Alkohol versetzt, so dass Alles gelöst blieb. Da aber durch Erkalten bis 0° keine Krystalle sich abschieden, wurde zur Lösung Bleizucker gesetzt und das Filtrat von dem dabei entstehenden Niederschlag nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoff einige Grade unter 0° abgekühlt, wobei man lange monoklinoëdrische Prismen erhielt. Diese schmelzen bei 46° C. zu einer bei 36° erstarrenden Masse, lassen sich jenseits 320° fast unzersetzt destilliren und haben, wiederholt aus Alkohol und Aether umkrystallisirt, eine Zusammensetzung, welche der Formel C_8H_7 entspricht, in 100 Theilen:

				Mittel.	Berechn.
C	86,89	87,00	87,50	87,13	87,27
H	12,76	12,83	12,99	13,86	12,73

Durch wasserfreie Schwefelsäure wird der Fichtelit sofort unter Schwärzung zersetzt, durch rauchende Schwe-

felsäure unter Rothfärbung und Entwicklung schwefliger Säure gelöst, ohne jedoch eine Verbindung mit der Säure einzugehen.

Durch rauchende Salpetersäure oder deren Gemisch mit Schwefelsäure scheinen sich Nitrosubstitute zu bilden, ohne dass dieselben sich isoliren liessen.

Chlor und Brom zersetzen ebenfalls den Fichtelit unter Ausscheidung von den entsprechenden Wasserstoffsäuren, aber der Verf. hat aus den entstehenden ölartigen Produkten keine Krystalle zu erhalten vermocht und legt daher auf die Formeln von überraschend hohem Atomgewicht $C_{80}H_{68}Cl_2$, $C_{80}H_{66}Cl_4$, $C_{80}H_{69}Br$ und $C_{80}H_{68}Br_2$ keinen hohen Werth.

Der oben erwähnte, durch Bleizucker hervorgebrachte Niederschlag, welcher in Aether unlöslich ist, wurde mit Alkohol angerührt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei getrennte Lösung gab unter 0° Krystalle, welche bis jetzt noch nicht untersucht sind.

Unter den jetzt bekannten fossilen Harzen sind dem Fichtelit am ähnlichsten das Tekoretin von Holtegard und der Scheererit von Uznach; sie haben abgesehen von der äussern Aehnlichkeit denselben Schmelzpunkt, das Tekoretin auch denselben Siedepunkt, aber andere Zusammensetzung, so weit diese bis jetzt bekannt ist. Die andern fossilen Kohlenwasserstoffe weichen im Schmelzpunkt wesentlich davon ab, auch im Siedepunkt und eine rationelle Formel lässt sich aus den bis jetzt feststehenden analytischen Daten für sie nicht aufstellen.

---

2) *Der rosafarbige Glimmer von Goshen in Massachusets*, welcher gewöhnlich für Lepidolith gilt, ist nach J. W. Mallet (Sillim. Amer. Journ. XXIII, No. 68 p. 180) keineswegs ein Lithionglimmer. Der Verf. schloss durch Schmelzen mit Kalk und etwas Chlorcalcium das Mineral auf und fand die drei Alkalien in den procentigen Mengen von

9,08 Kali,
0,99 Natron,
0,64 Lithion.

Es ist ein Kaliglimmer, der beim Glühen nur eine Spur Wasser gab und auch nur den geringen Gehalt von 1,89 p. C. Fluorwasserstoff besass.

Der Winkel seiner beiden optischen Axen betrug zwischen 74°—76° und diese Zahl stimmt überein mit den von Silliman für den gelblich grünen Glimmer ermittelten, welcher in demselben Granitgang mit dem obigen vorkommt.

---

3) *Ueber die Glycogensubstanz.*

Von E. Pelouze.

(Compt. rend. 1857. t. XLIV. (No. 26) p. 1321.)

Ich habe versucht, ob sich die Glycogensubstanz durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure in Xyloïdin wie die Stärke umwandelt. Zu dem Zwecke brachte ich 1 Grm. der vorher durch Kali gereinigten und bei 100° getrockneten Substanz mit concentrirter Salpetersäure zusammen; nach einigen Augenblicken hatte sie sich vollkommen gelöst und gab mit Wasser behandelt einen Niederschlag von Xyloïdin. Das gesammelte Xyloïdin wog nach dem Waschen und Trocknen 1,3 Grm., also nahezu so viel als Stärke liefern würde.

Das erhaltene Xyloïdin war sehr verbrennlich, es detonirte mit Flamme beim Erhitzen auf 180°. Fällt man die Mischung der rauchenden Salpetersäure und der Glycogensubstanz nicht sogleich mit Wasser, so erhält man eine geringere Quantität Xyloïdin und nach einigen Tagen ist es vollkommen verschwunden.

Behandelt man die Lebersubstanz mit verdünnter Salpetersäure und kocht damit, so wird sie in Oxalsäure umgewandelt.

Die Analyse der durch Kali gereinigten und im Wasserbade getrockneten Glycogensubstanz gab mir folgende Zahlen:

Kohlenstoff	39,8
Wasserstoff	6,1
Sauerstoff	54,1
	100,0.

entsprechend der Formel: $C_{12}H_{12}O_{12}$.

Die Zusammensetzung der gleichfalls mit Kali behandelten und bei 100° getrockneten vegetabilischen Stärke ist:

$$C_{12}H_{11}O_{11}.$$

A. Sanson, Chef der chem. Arbeiten an der Veterinärschule zu Toulouse, hat Versuche über das Vorhandensein der Glycogensubstanz in anderen Organen ausser der Leber gemacht und glaubt dieselbe in verschiedenen Organen nachgewiesen zu haben. Die gleichen Versuche gaben aber mir ganz andere Resultate. So erhielt ich z. B. bei Behandlung von Kalbslungen nach dem von Cl. Bernard beschriebenen Verfahren zur Darstellung der Glycogensubstanz eine Substanz, die auf den ersten Anblick die äusseren Eigenschaften der Glycogensubstanz zeigt, indem sie, wie diese, einen weisslichen, flockigen Niederschlag bildet, deren Verschiedenheit sich aber daraus ergab, dass sie unter den Umständen keine Glycose lieferte, unter welchen sich die Lebersubstanz in diese umwandelt. Dieser Niederschlag, den man aus der Lunge erhält, ist daher nicht identisch mit dem aus der Leber erhaltenen. Ich kann die Zusammensetzung dieser Substanz nicht mit Sicherheit angeben; sie scheint sich dem modificirten Albumin (Mulder's Proteïntrioxyd) zu nähern.

Ich habe diese nicht zuckerbildende Substanz auch in anderen Geweben, z. B. in den Muskeln, angetroffen. Sie ist durchaus nicht gleich mit der von Bernard in der Leber gefundenen Substanz.

A. Sanson theilt (a. a. O. p. 1323) im Auszuge seine Versuche über die Bildung des Zuckers im thierischen Körper mit und zieht daraus folgende Schlüsse:

1) In dem Blute, das während 48 Stunden in einem Gefässe sich selbst überlassen bleibt, ist ein gährungsfähiger Zucker vorhanden, den man im frisch aus der Ader gelassenen Blute nicht findet.

2) Da man nicht annehmen kann, dass sich der Zucker durch Lebensthätigkeit gebildet hat, so muss man annehmen, derselbe sei durch ähnliche Mittel entstanden, wie sie in den Pflanzen wirken, d. h. durch Einwirkung von Diastase auf Dextrin.

3) Folgt aus den Versuchen des Verf., dass im Blute und in allen Geweben eine dem Dextrin ähnliche Glycogensubstanz vorhanden ist.

4) Diese Thatsachen beweisen zugleich, dass das Dextrin des Blutes bei den Herbivoren durch Einwirkung des Ptyalins auf die stärkemehlartigen Körper der Nahrungsmittel entsteht, bei den Carnivoren dagegen aus dem Fleische stammt, womit sich diese nähren und in welchem es fertig gebildet vorhanden ist.

5) Dass die Leber in keinem Falle weder Zucker, noch Glycogensubstanz secernirt, und dass sie nur dazu dient, die Berührung des Dextrins mit der Diastase zu bewirken. Dieser Contact dauert in der Leber aber längere Zeit, in Folge der langsameren Circulation im hepatischen Gewebe.

Mit Bezug auf vorstehende Mittheilungen bemerkt Claude Bernard (a. a. O. p. 1325) Einiges über die Bildung der Glycogensubstanz der Leber, aus welchem sich namentlich in Beziehung auf schnelle Erkennung und Darstellung der thierischen Stärke oder der Glycogensubstanz der Leber Folgendes ergiebt:

Die krystallisirbare Essigsäure giebt ein Mittel an die Hand, die Glycogensubstanz der Leber ohne Anwendung irgend eines anderen Reagens, augenblicklich zu isoliren und niederzuschlagen. Die Essigsäure scheidet selbst aus dem Gewebe der frischen Leber die stärkemehlartige Substanz mechanisch aus. Man kann sich auch der krystallisirbaren Essigsäure bedienen, um die Lebersubstanz aus einer in der Kälte filtrirten Leberabkochung zu gewinnen und direct nachweisen, ob diese Abkochung Glycogensubstanz enthält oder nicht. Versetzt man eine filtrirte Abkochung von gesunder Leber, welche Glycogensubstanz enthält, mit Essigsäure in Ueberschuss, so bildet sich ein weisslicher Niederschlag, der fast reine Glycogensubstanz ist, während die eiweissartigen Körper in der Essigsäure gelöst bleiben. In Auszügen von kranker Leber, welche keine Glycogensubstanz enthält, entsteht durch überschüssige Essigsäure gewöhnlich kein wahrnehmbarer Niederschlag.

Die krystallisirbare Essigsäure hat vor Anwendung des Alkohols den Vortheil, dass sie die Glycogensubstanz zugleich von den eiweissartigen Stoffen und dem Zucker trennt und der Niederschlag fast nur aus ersterer gebildet ist. Man kann diess leicht durch folgenden Versuch beweisen: Den Auszug einer an Glycogensubstanz reichen Leber theilt man in zwei gleiche Theile und setzt zu dem einen überschüssige krystallisirbare Essigsäure, wodurch bald ein reichlicher Niederschlag von Glycogensubstanz entsteht. Wandelt man nun durch Zusatz von ein wenig Speichel im andern Theile die Substanz in Zucker um, so wird der Auszug bald wieder durchsichtig und überschüssige Essigsäure bringt darin keinen Niederschlag hervor, was sicher beweist, dass die Ausscheidung in der ersten Portion des Auszuges eine Substanz ist, welche fähig ist, sich in Zucker umzubilden. Auszüge anderer Organe werden durch Essigsäure nicht mehr als gewöhnlich gefällt.

Man kann also mittelst Essigsäure leicht und schnell erkennen, ob die Leber oder ein anderes Gewebe Glycogensubstanz enthält oder nicht.

---

4) *Doppel-Nitrosulfurete, eine neue Klasse von Salzen.*

Von Roussin.

(Compt. rend. 1858. t. XLVI. (No. 5.) p. 224.)

Der latente Zustand des Eisens in den blausauren Salzen ist entweder durch die Gegenwart des Cyans oder durch die besondere Art der Gruppirung der Molecüle bedingt. Roussin hält die letztere Hypothese für die einzig wahrscheinliche, denn er hat eine neue Reihe von Körpern entdeckt, in welchen dieser latente Zustand des Eisens sich im höchsten Grade wieder findet, obwohl sie keine Spur Cyan enthalten.

Wenn man tropfenweise und unter Umrühren ein lösliches Eisensalz (Oxydul oder Oxyd) zu einem Gemeng von salpetrigsaurem Alkali und Schwefelammonium füg

und die Flüssigkeit filtrirt, nachdem sie einige Minuten gekocht hat, so scheiden sich beim Erkalten schöne prismatische, schwarze und glänzende Nadeln aus, welche die Formel haben:

$$FeS, NO_2 + Fe_2S_3, NO_2 + SH.$$

Der Verf. nennt diesen Körper *Eisenbinitrosulfuret.* (*Binitrosulfure de fer.*) Er ist löslich in Wasser und Alkohol, und zerfliesst in Aetherdampf. Die Krystalle sind schiefe Prismen mit rhombischer Basis. Der Körper zersetzt sich gegen 130° unter Entwicklung von Stickstoffoxyd und schwefliger Säure und Zurücklassung von Schwefeleisen.

Mit Natronlauge gekocht entwickelt der Körper reichlich Ammoniak, während sich krystallinisches Eisenoxyd ausscheidet und ein neuer Körper von der Formel entsteht:

$$Fe_2S_3, NO_2, 3NaS.$$

Diese neue Verbindung krystallisirt in grossen zu Trichtern vereinigten Krystallen. Sie ist sehr löslich in Wasser und Alkohol, aber unlöslich in Aether und giebt Doppelzersetzungen mit Metalllösungen.

Durch Behandlung mit einer verdünnten Säure scheidet sich ein röthlicher Körper aus, der unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether ist und die Formel hat:

$$Fe_2S_3, NO_2, 4HS.$$

Dieser ist das *geschwefelte Eisennitrosulfuret.* (*Nitrosulfure sulfuré de fer.*) Es zersetzt sich nach und nach unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Wenn es in Wasser suspendirt zum Kochen erhitzt wird, so entweicht stürmisch sämmtlicher Schwefelwasserstoff, während es sich zuletzt in ein schwarzes, schweres Pulver verwandelt, das unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether ist und die Formel hat:

$$Fe_2S_3, NO_2.$$

Dieses Eisennitrosulfür löst sich in Schwefelnatrium und giebt ein neues Salz:

$$Fe_2S_3, NO_2, NaS, HO,$$

das der Verf. *Natrium-Eisennitrosulfuret* (*Nitrosulfure de fer et de sodium*) nennt.

Dieser Körper krystallisirt in rothen, prismatischen Nadeln, von ausserordentlicher Farbenintensität. Er ist

sehr löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Mit Metalllösungen giebt er sehr vollständige Doppelzersetzungen. Mehrere dieser neuen Salze zersetzen sich augenblicklich. Viele sind beständig, und wenn auch unlöslich in Wasser, doch löslich in Alkohol und in Aether. Das neue Metall tritt einfach an Stelle des Natriums.

In allen diesen Verbindungen zeigt das Eisen nicht die charakteristischen Reactionen; so sind Schwefelammonium, gelbes und rothes Blutlaugensalz, Gerbsäure, Kali, ohne Wirkung auf die Verbindungen.

Welcher Reihe sich diese neuen Salze anschliessen, werden folgende Versuche aufklären:

1) Wenn man ein Nitrosulfuret einige Minuten mit einem einfachen Cyanür (Cyankalium, Cyanquecksilber) digerirt, so verbindet sich aller Schwefel mit dem neuen Metall zu Schwefelmetall, während das Cyan das Nitrosulfuret in Nitroprussidverbindung umbildet.

2) Wenn man eine Lösung von Nitroprussidnatrium vollständig durch einen Strom von Schwefelwasserstoff zersetzt und nach dem Filtriren die Flüssigkeit verdampft, so findet man die Verbindung in Natrium-Eisennitrosulfuret umgewandelt.

3) Theilt man ein Gemenge von salpetrigsaurem Kali und Eisenchlorid in zwei Theile, und setzt zum ersten ein Alkalicyanür und filtrirt, zum andern ein Schwefelalkali und filtrirt ebenfalls, so enthält der erste Theil beträchtliche Mengen von Nitroprussidverbindung, im zweiten scheint alles umgebildet zu sein in Nitrosulfuret.

Die Doppel-Nitrosulfurete schliessen sich daher den Nitroprussidverbindungen durch eine parallele Erzeugungsweise und analoge Zusammensetzung an. Der Schwefel ersetzt darin das Cyan und spielt dieselbe Rolle wie dieses. Hierzu kommt, dass auch der latente Zustand des Eisens diese merkwürdigen Verbindungen den blausauren Verbindungen anschliesst.

5) *Ueber die Wirkung des Stickstoffs und seiner Oxyde auf das Bor.*

Von F. Wöhler und H. St.-Claire Deville.

(Compt. rend. 1858. t. XLVI. (N. 4.) p. 185.)

Wir haben gezeigt, dass sich der freie Stickstoff mit dem Bor direct verbindet bei sehr hoher Temperatur und Stickstoff-Bor bildet. Ein einfacher Versuch zeigt, wie leicht diese Absorption vor sich geht, und wie dieselbe zu Irrungen Veranlassung geben kann, wenn man versucht, das Aequivalent des Bors durch eine einfache Oxydation desselben an der Luft zu bestimmen.

Wenn man das amorphe Bor gelinde in einer Muffel erhitzt, so entzündet es sich und verbrennt vollständig, sobald man das Rösten bei niederer Temperatur fortsetzt; man erhält aber auf diese Weise nicht Borsäure, sondern ein Gemenge von Borsäure und Stickstoff-Bor. Um das zu beweisen, genügt es, das Produkt der Röstung mit Natronkalk in einer Glasröhre zu erhitzen, die mit einer in Wasser mündenden Gasentwicklungsröhre versehen ist. Das destillirte Wasser zeigt dann sehr deutlich den Geruch nach Ammoniak, und giebt überdem nach Sättigung mit Salzsäure und Fällen mit Platinchlorid das charakteristische Doppelsalz.

Die Absorption des Stickstoffs ist noch deutlicher, wenn man das Bor in Stickstoffoxydul verbrennt, es werden auch hiebei beträchtliche Mengen von Stickstoff aufgenommen. Noch leichter ist diese Fixation von Stickstoff aber unter folgenden Umständen zu bewerkstelligen:

Das amorphe Bor in einem Strome von getrockneten Stickstoffoxyd bis zum Dunkelrothglühen erhitzt, entzündet sich und verbrennt mit blendendem Lichte, wobei es sich in ein Gemenge von Borsäure und Stickstoff-Bor umwandelt. Die Masse, gewöhnlich durch ein wenig unverbranntes Bor grau gefärbt, hinterlässt bei Behandlung mit Wasser und Salpetersäure Stickstoff-Bor, das mit schmelzendem Kalihydrat behandelt reichlich Ammoniak entwickelt. Es sind die zwei Elemente des Stickstoffoxyds in Verbindung mit dem Bor getreten: 5 Aeq. des letzteren Körpers geben

mit 3 Aeq. Stickstoffoxyd 2 Aeq. Borsäure und 3 Aeq. Stickstoff-Bor (BN).

Die zwei krystallisirten Modificationen des Bors zersetzen das Stickstoffoxyd mindestens nicht bei einer Rothglühhitze, welche Glas erweicht.

Das Bor ist der einzige bekannte Körper, welcher beim Verbrennen sich gleichzeitig mit den zwei Elementen der Luft, dem Stickstoff und dem Sauerstoff verbindet.

In Bezug auf diesen letzten Ausspruch bemerkt Despretz (*Compt. rend.* 1858. *t. XLVI*, (*No.* 5.) *p.* 189) Folgendes:

Er habe den Stickstoff mit dem Eisen im Jahre 1829 verbunden. Das Eisen vermehrte in einigen Versuchen sein Gewicht um 11 p. C.

Die Dichtigkeit des Eisens sank dabei von 7,79 auf 6,18; die des Kupfers von 8,9 auf 5,5. Das Kupfer vermehrt sein Gewicht nur sehr wenig. Es ist wahrscheinlich, dass sich das Kobalt, das Nickel und das Zink wie das Eisen verhalten.

Ferner verbindet sich das Eisen unter verschiedenen Umständen mit Stickstoff, wenn man es der Einwirkung eines Stromes von Stickoxyd, das durch metallisches Kupfer von seinem Sauerstoff befreit ist, aussetzt.

Diese Resultate sind in mehrere chemische Werke, namentlich in das von Pelouze und Fremy aufgenommen.

---

6) *Huanokin identisch mit Cinchonin.*

Die vom Apotheker A. Erdmann in Hannover unter dem Namen Huanokin als neue Basis beschriebene Substanz (D. Journ. LXX, p. 422) ist nach der Untersuchung von de Vrij, welcher das Material von Erdmann selbst erhielt, identisch mit Cinchonin. Die Verschiedenheiten, welche Erdmann bei Vergleichung seines Präparats mit dem gewöhnlichen Cinchonin des Handels fand, scheinen nach de Vrij daher zu rühren, dass letzteres gewöhnlich Chinidin oder Cinchonidin enthält. (*Journ. d. Pharm. et de Chim. Novbr.* 1857.)

XLIX.

Ueber das Amylglykol.

Von

Ad. Würtz.

(Compt. rend. 1858. t. XLVI, (No. 5.) p. 244.)

In mehreren Mittheilungen, die ich in letzterer Zeit machte, lenkte ich die Aufmerksamkeit der Chemiker auf eine neue Klasse organischer Verbindungen, welche ich Glykole genannt habe.

Diese Verbindungen nähern sich durch die Gesammtheit ihrer Eigenschaften den gewöhnlichen Alkoholen, ohne mit diesen etwa gleich zu sein. Sie unterscheiden sich durch den charakteristischen Umstand, dass sie, um neutrale Aether zu bilden, sich mit den Elementen von 2 Aeq. einer einbasischen Säure verbinden, d. h., dass sie *zweiatomisch* sind. Ich bin nun im Stande anzugeben, dass jedem einbasischen Alkohol ein Glykol entspricht.

Die Glykole, welche ich bis jetzt erhalten habe, sind folgende vier:

Gewöhnliches Glykol $C_4H_6O_4$ correspondirend mit dem gewöhnlichen Alkohol $C_4H_6O_2$,

Propylglykol $C_6H_8O_4$ correspondirend mit dem Propylalkohol $C_6H_8O_2$,

Butylglykol $C_8H_{10}O_4$ correspondirend mit dem Butylalkohol $C_8H_{10}O_2$,

Amylglykol $C_{10}H_{12}O_4$ correspondirend mit dem Amylalkohol $C_{10}H_{12}O_2$.

Man sieht, dass die Glykole sich in ihrer Zusammensetzung von den gewöhnlichen Alkoholen, mit denen sie correspondiren, nur durch den Mehrgehalt von 2 Aeq. Sauerstoff unterscheiden.

Ich habe sie alle durch Synthese erhalten; das Glykol mit dem ölbildenden Gase, C_4H_4, das Propylglykol mit dem Propylen, C_6H_6, das Butylglykol mit dem Butylen, C_8H_8, das Amylglykol mit dem Amylen, $C_{10}H_{10}$.

Was das Amylglykol speciell betrifft, so erwähne ich über dessen Darstellung und Analyse Folgendes:

Um es zu erhalten, wandelte ich das Amylen in Bromür, $C_{10}H_{10}Br_2$ um, und liess dieses dann auf essigsaures Silberoxyd reagiren. Es bildet sich zweifach essigsaures Amylglykol nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_{10}H_{10}Br_2}_{\text{Amylenbromür.}} + 2\underbrace{\left\{\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Ag\end{matrix}\right\}}_{\text{Essigs. Silberoxyd.}}O_2 = \underbrace{\left\{\begin{matrix}C_{10}H_{10}\\(C_4H_3O_2)_2\end{matrix}\right\}}_{\text{Zweif. essigsaur. Amylglykol.}}O_4 + 2AgBr.$$

Das *zweifach essigsaure Amylglykol* ist eine farblose, neutrale Flüssigkeit, unlöslich in Wasser und mit der grössten Leichtigkeit durch Alkalien spaltbar in Essigsäure und Amylglykol. Es enthält*)

	Gefunden.		Berechn.	
Kohlenstoff	57,03	57,18	C_{16}	57,44
Wasserstoff	9,02	9,06	H_{16}	8,51
Sauerstoff			O_8	34,05
				100,00.

Das essigsaure Amylglykol spaltet sich bei Behandlung mit der genügenden Menge trocknen und pulverisirten Kalihydrats genau in essigsaures Kali und in Amylglykol. Letztere Verbindung ist flüchtig und kann durch Destillation im Oelbade abgeschieden werden.

Das reine *Amylglykol* ist eine vollkommen farblose, sehr dicke und bitter schmeckende Flüssigkeit. Sie wird bei — 15° noch nicht fest, wird aber so zähflüssig, dass man das Gefäss, worin es sich befindet, umwenden kann, ohne dass es ausfliesst. Es besitzt kein Rotationsvermögen. Seine Dichte ist bei 0° gleich 0,987; es siedet bei 177° und destillirt unverändert über. Es ist zu bemerken, dass sein Siedepunkt unter dem des Propylglykols liegt, das bei 192° übergeht und also unter dem Punkte bei dem Glykol selbst siedet. Diese Thatsachen zeigen eine Ausnahme

*) Ich habe schon früher (D. Journ. Bd. LXX, p. 303.) eine Analyse dieser Verbindung gegeben. Zu vorstehenden Analysen wurde Substanz verwandt, die über 200° destillirte. Sie enthielt eine geringe Menge einfach essigsaures Amylglykol, wodurch die Zahl des Wasserstoffs etwas erhöht wurde.

von dem Gesetze der Siedepunkte. Die Zusammensetzung des Amylglykols ist ausgedrückt durch die Formel:

$$C_{10}H_{12}O_4 = \left\{ \begin{matrix} C_{10}H_{10} \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_4.$$

Diese Formel ergiebt sich aus der folgenden Analyse:

	Gef.		Berechn.
Kohlenstoff	57,77	C_{10}	57,69
Wasserstoff	11,67	H_{12}	11,53
Sauerstoff		O_4	30,78
			100,00.

Das Amylglykol ist in Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich.

Wenn man es nach dem Mengen mit Platinschwarz der Luft aussetzt, so säuert es sich rasch. Die sich bildende Säure giebt ein in Wasser und Alkohol sehr lösliches Kalksalz, das wahrscheinlich $C_{10}H_{10}O_6$ enthält. Nach dieser Zusammensetzung würde diese Säure eine neue mit der Milchsäure homologe sein.

Salpetersäure greift das Amylglykol mit ausserordentlicher Heftigkeit an. Die Produkte der Reaction sind Oxalsäure und eine syrupartige Säure, deren Kalksalz sehr löslich in Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether ist. Die Säure ist verschieden von Milchsäure.

L.

Neue Derivate des Nelkenöls.

Von

Aug. Cahours.

(Compt. rend. 1858. t. XLVI, (No. 5) p. 220.)

In einer neueren Abhandlung über das Salicylhydrür (D. Journ. Bd. LXXI, p. 337.) habe ich gezeigt, dass durch Einwirkung dieses Körpers auf die Chlorüre der organischen Radicale Substanzen entstehen, welche die vollkommenste Isomerie zeigen mit den entsprechenden aus der

Benzoësäure entstehenden Körpern, aber sich vollkommen durch ihre Neutralität davon unterscheiden. Nicht nur dass diese Körper sich nicht mit den Alkalien vereinigen und irgend eine Spaltung erleiden, so widerstehen sie auch der Wirkung des festen Kalis und wasserfreien Baryts.

In der Absicht, die Körper, deren Isomerie erwiesen ist, vergleichend zu untersuchen, habe ich die Nelkensäure (saurer Theil des Nelken- und Pimentöls) einer aufmerksamen Prüfung unterworfen. Die Säure zeigt nach der Untersuchung Dumas' und einer neueren von Stenhouse die gleiche Zusammensetzung mit der Cuminsäure.

Die Chlorüre der organischen Radicale greifen die Nelkensäure bei gelindem Erwärmen an; man beobachtet wie bei der mit ihr isomeren Verbindung eine reichliche Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure, erhält aber keine Doppelsäure; es bilden sich krystallisirte Körper, unlöslich in concentrirter und warmer Kalilauge, aber vollständig zersetzbar durch festes Kalihydrat, wobei Nelkensäure und die dem angewendeten Chlorür entsprechende Säure frei wird. Die Nelkensäure bildet also ebenso wie das Salicylhydrür durch seine Reaction auf die organischen Chlorüre Verbindungen, die isomer, aber nicht identisch mit denjenigen sind, welche die Cuminsäure giebt und welche durch vollkommene Neutralität charakterisirt sind.

Während nämlich beim Salicylhydrür die Elemente der Verbindung so innig zusammengetreten sind, dass man sie nicht wieder durch die Reagentien abscheiden kann, so folgen die Verbindungen, welche durch die Einwirkung der Nelkensäure auf die organischen Chlorüre sich bilden, den Gesetzen für die Aether, die fetten Körper, die Amide, die Glücoside u. s. w.

Da das Salicylhydrür fähig ist mit den Basen bestimmte Verbindungen sowie Substitutionsderivate durch Einwirkung des Chlors und Broms zu bilden, so sieht man nicht ein, warum die Produkte der Einwirkung dieser Körper auf die Chlorüre der organischen Radicale eine vollständige Neutralität zeigen, wenn man nicht annimmt dass in beiden Fällen nicht derselbe Wasserstoff ersetzt wird.

Da nur ein Aequivalent Wasserstoff des Salicylhydrürs durch Metalle ersetzbar ist, während die anderen Aequivalente durch Chlor oder seine Analoga substituirt werden können, so lässt sich die Zusammensetzung des Produkts auf folgende Art ausdrücken:

$$C_{14}H_5O_4, H.$$

Nehmen wir an, dass das Chlor und das Brom aus der Substanz die Verbindungen bilden kann:

$$C_{14}H_4ClO_4, H,$$
$$C_{14}H_4BrO_4, H;$$

so begreift man leicht, dass diese Derivate dieselbe Rolle wie der ursprüngliche Körper spielen, was nicht der Fall sein würde, wenn ihre Zusammensetzung durch die Formel ausgedrückt wäre:

$$C_{14}H_5O_4, Cl,$$
$$C_{14}H_5O_4, Br.$$

Wenn daher derselbe Wasserstoff durch die Gruppen Acetyl, Benzoyl, Cumyl etc. ersetzt wäre, so wäre kein Grund, wesshalb die Funktionen der neuen Verbindungen nicht vollkommen analog sein sollten.

Die Nelkensäure verhält sich gegen diese Radicale genau wie das Salicylhydrür, sie liefert eine Reihe bestimmter Verbindungen, welche durch folgende Formeln repräsentirt werden:

Benzeugenyl	$C_{34}H_{16}O_6$,
Tolueugenyl	$C_{36}H_{18}O_6$,
Cumeugenyl	$C_{40}H_{22}O_6$.
etc.	

Diese Verbindungen, welche mit der grössten Leichtigkeit krystallisiren, sind völlig neutral und erleiden keine Veränderung durch ein längeres Kochen mit verdünnter Kalilauge oder wässeriger Salzsäure. Beim Erhitzen mit Kalihydrat aber spalten sie sich, indem sie die Elemente des Wassers aufnehmen und die Nelkensäure, sowie Benzoësäure, Toluylsäure, Cuminsäure etc. regeneriren. Dieselbe Wirkung zeigt concentrirte Schwefelsäure. Die Art der Erzeugung dieser Verbindungen und ihre so eben erwähnte Spaltung nähert sie den eigentlichen Aethern.

Wenn man in einer Säure den durch Metalle ersetzbaren Wasserstoff durch Methyl, Aethyl oder eine andere Gruppe ersetzt, so erhält man neutrale Produkte. So erhält man mit der Essigsäure:

Normale Säure	$C_4H_3O_4, H$,
Metallsalz	$C_4H_3O_4, M$,
Essigsaures Methyl	$C_4H_3O_4, Me$,
Essigsaures Aethyl	$C_4H_3O_4, Ae$.

Wenn man dagegen den Wasserstoff des Radicals selbst ersetzt, erhält man saure Produkte, z. B. normale Essigsäure, Monochlor-, Bichlor-, Trichloressigsäure.

Diese Substitutionen einfacher Körper oder gewisser Gruppen an Stelle des Wasserstoffs in organischen Verbindungen, je nach der besonderen Form, unter welcher dieser Wasserstoff in der organischen Verbindung vorhanden ist, geben Veranlassung zu den merkwürdigsten Fällen von Isomerie, während die chemischen Funktionen der Derivate in gewissen Fällen auf das vollständigste differiren.

So bei der Methyl-Ameisensäure und Essigsäure. Beide isomere Körper kann man betrachten als Derivate der Ameisensäure durch Substitution eines Aeq. Wasserstoff durch ein Aeq. Methyl, mit dem Unterschiede, dass in dem ersten Falle das durch Methyl ersetzte Aequivalent Wasserstoff das basische, während es im zweiten das Wasserstoff-Aequivalent des Radicals ist. Man kann demnach die Constitution dieser verschiedenen Produkte auf folgende Weise ausdrücken:

Normale Ameisensäure	C_2HO_4, H,
Methyl-Ameisensäure	$C_2HO_4, (C_2H_3)$,
Essigsäure	$C_2(C_2H_3)O_4, H$.

Da man die zweite dieser Verbindungen durch Einwirkung des Jodwasserstoffäthers auf ameisensaure Salze erhält, so wird man wahrscheinlich die dritte durch Einwirkung der Chlorameisensäure auf Zinkmethyl erhalten können. Es ist in der That:

$$C_2HO_4, M + C_2H_3J = MJ + C_2HO_4(C_2H_3),$$
$$C_2ClO_4, H + C_2H_3Zn = ZnCl + C_2(C_2H_3)O_4, H.$$

Durch die Wirkung der Chlorameisensäure, deren Existenz man mit Recht in den chloroxykohlensauren

Aethern annehmen kann, auf das Zinkäthyl, Zinkamyl etc. würde man alsdann alle die anderen Glieder der Ameisensäurereihe erhalten.

Die sehr zahlreichen und so verschiedenen organischen Verbindungen, die nach Art der Alkohole fähig sind, den Wasserstoff gegen binäre oder tertiäre Gruppen auszutauschen, um den Aethern analoge Körper zu bilden, würden indessen nicht zu den Alkoholen gerechnet werden können.

LI.

Ueber die zweibasigen Säuren der Reihe $C_nH_{n-2}O_8$.

Diese durch Oxydation der Fette entstehenden homologen Säuren hatten bekanntlich noch einige Lücken in ihrer Reihe und ein zweifelhaftes Glied darunter, wesshalb C. Wirz (*Anm. d. Chem. u. Pharm. CIV*, 257.) eine neue Untersuchung über diesen Gegenstand angestellt hat. Das Resultat derselben ist, dass die mehrfach in ihrer Existenz bezweifelte Lipinsäure $C_{10}H_8O_8$ und das eine der fehlenden Glieder von der Zusammensetzung $C_{18}H_{16}O_8$ aufgefunden wurden.

Das Material zur Darstellung der Säuren gewann der Verf. durch Zersetzen der Natronseife des Cocosöls mit Schwefelsäure, Abdestilliren der flüchtigen, fetten Säuren und Behandlung der erstarrten, fetten Säuren des Rückstands mit dem dreifachen Gewicht käuflicher Salpetersäure. Die erste Einwirkung in der Wärme war nicht heftig, es destillirte mit rothen Dämpfen ein die Respirationsorgane stark reizender Körper mit über; später blähte sich unter steter Erneuerung der Salpetersäure die Masse auf, es bildete sich immer mehr einer dicken öligen Masse und nach etwa zweimonatlicher Digestion erstarrte die Masse beim Erkalten zu einem Krystallbrei. Die Salpetersäure wurde möglichst abdestillirt, der Retorteninhalt in Wasser gelöst, die dabei sich abscheidende, dicke, ölige

Masse entfernt und die gelbe Lösung der allmählichen Krystallisation unterworfen, nachdem sie zuvor durch mehrmaliges Eindampfen von der Salpetersäure möglichst befreit war.

Der erste Krystallblei wurde von der gelben Mutterlauge frei gewaschen und umkrystallisirt; er bildete weiche lose Körner. Eben so der Anschuss aus der Mutterlauge des Umkrystallisirten. Es wurde das Produkt für Korksäure gehalten. Die ursprüngliche Mutterlauge, vereinigt mit der von der letzten Operation der Korksäure, gab Krusten von Körnern und Warzen und dieses wiederholte sich mehrfach, bis zuletzt eine syrupdicke, gelbbraune, nicht mehr krystallisirende Masse hinterblieb.

Die einzelnen Krystallanschüsse wurden mit Wasser gewaschen und zuletzt aus gelinde erwärmten Alkohol umkrystallisirt und es liessen sich dann folgende äusserliche Unterschiede machen: 1) Krusten aus einzelnen Körnern von der Grösse eines Stecknadelknopfs. 2) Krusten aus grösseren halbkugeligen Wärzchen. 3) Harte halbdurchscheinende Warzen, flach auf der Oberfläche der Flüssigkeit, nach unten halbkugelig zunehmend.

Um die verschiedenen Krystallisationen rein zu sondern, wurde eine Probe jeder einzelnen in das Ammoniaksalz und von diesem aus in's Silbersalz verwandelt, und wenn dieses sich als Gemenge auswies, die Säureportion so lange umkrystallisirt, bis das fractionirte Silbersalz mit einer einfachen Formel übereinstimmte. Auf diese Art wurde zunächst ermittelt, dass die bisher als Korksäure betrachtete erste Krystallisation ein Gemenge war. Es fand sich darin eine neue Säure, vom Verf. *Lepargylsäure* genannt, um daran zu erinnern, dass sie, wie die Pelargonsäure C_{18} enthält. Diese Säure bildet kleine runde harte Körnchen, die nach dem Schmelzen kleinstrahlig erstarren, geringere Löslichkeit als die Korksäure besitzen und bei 150° C. zu schmelzen beginnen. Ihre Zusammensetzung ist, bei 100° C. getrocknet, $C_{18}H_{16}O_8$, in 100 Th.

			Berechnet.
C	56,6	56,6	57,4
H	8,6	8,6	8,5

Das Silbersalz ist feucht, am Licht leicht veränderlich und besteht aus $C_{18}H_{14}Ag_2O_8$. Das Barytsalz, durch Absättigung mit kohlensaurem Baryt gewonnen, ist eine porcellanartige Masse $C_{18}H_{14}Ba_2O_8$.

	Silbersalz.							
	Gef.		Berechn.		Barytsalz.			Berechn.
C	26,4	26,3	26,8	Ba	42,3	42,2	42,2	42,4
H	3,5	3,4	3,4					
Ag	53,7	53,8	53,7					

100 Th. Wasser von 18° C. lösten 0,46 Th. Säure. Der Gehalt wurde durch Titriren mit Natronlauge ermittelt.

Der Aethyläther ist eine gelbliche nach Reinetten riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser und nicht destillirbar; er enthielt 63,7 p. C. Kohlenstoff und 9,9 p. C. Wasserstoff, die Rechnung verlangt 63,9 C. und 9,8 H.

Als der Rest Korksäure viermal nacheinander mit Aether behandelt wurde, schied sich aus der ersten Portion eine bei 98° schmelzende Säure aus, deren Analyse zu der Formel $C_{20}H_{18}O_{10}$ führte, deren Silbersalz jedoch 51,3 p. C. Silber enthielt, nicht übereinstimmend mit dieser Formel. Die Zusammensetzung der Säure stimmt mit Laurent's Azelaïnsäure, welche dieser Chemiker auf dieselbe Art erhielt.

Die *Korksäure*, durch weiteres Eindampfen der Mutterlauge der Lepargylsäure erhalten, stellte einzelne, weisse, zarte Körner dar, die bei 120° C. zu schmelzen begannen, und bei der Analyse nachstehende Zahlen gaben. 100 Th. Wasser lösten bei 18° 1,014 Th. Säure, und enthielten nach Ausscheiden des Ueberschusses einer heiss gesättigten Lösung noch 2,32 Th. Säure bei +18°.

	Die Säure.		Das Silbersalz.	$C_{16}H_{12}Ag_2O_8$
		Berechnet.		Berechnet.
C	54,50	55,17	25,2	24,74
H	8,06	8,04	3,3	3,09
			Ag 55,1	55,67

Die *Pimelinsäure* bildete Krusten einzelner länglicher Körner, die schmelzend Wasser abgeben und sich theilweis verflüchtigen in Gestalt stechender, hustenerregender Dämpfe. Schmelzpunkt 130° C. In 100 Th. Wasser von

18° lösten sich 2,56 Th. Säure, oder blieben gelöst nach Ausscheidung von Säure beim Erkalten 4,32 Th. Die Analyse der bei 100° getrockneten Säure führt zu der Formel $C_{14}H_{12}O_8 + \dot{H}$, die der bis 280° erhitzten zu $C_{14}H_{12}O_8$.

	bei 100°		Berechn.		bei 280°			Berechn.
C	49,3	49,8	49,7	51,52	51,05	51,1	52,82	52,5
H	7,4	7,4	7,6	7,40	7,60	7,4	7,62	7,5

Die Säure verflüchtigt sich nicht, sondern färbt sich bei 280° braun, die vorstehende Analyse ist mit der aus dem braunen Produkt mittelst Aether-Alkohol ausgezogenen und durch Verdunsten gewonnenen etwas gelblich gefärbten Säure angestellt.

Das Silbersalz ist weiss, wenig am Licht veränderlich und enthielt 57,7 p. C. Silber, die Rechnung verlangt 57,75 p. C.

Das Barytsalz bildet eingedampft undurchsichtige Krusten $C_{14}H_{10}Ba_2O_8$ mit 45,8 p. C. Baryum, die Rechnung erfordert 46,4 p. C.

Die Oxypyrolsäure Arppe's ist nach dem Verf. mit der Pimelinsäure identisch.

Die *Adipinsäure* wird aus Wasser in halbkugeligen undurchsichtigen weichen Gruppen erhalten, die erhitzt schmelzen, Wasser abgeben und dann in langen Nadeln sublimiren. Schmelzpunkt 140° C. 100 Th. Wasser lösen bei 18° C. 7,73 Th. oder behalten nach dem Erkalten der gesättigten Lösung noch 8,61 Th. gelöst.

Analyse der bei 100° getrockneten (a), geschmolzenen (b), sublimirten (c), und längere Zeit unter der Luftpumpe getrockneten Säure (d).

			Berechn. nach				Berechn. nach
	a.		$C_{12}H_{10}O_8 + \dot{H}$	(b)	(c)	(d)	$C_{12}H_{10}O_8$
C	46,2	46,4 47,8	46,4	48,2	49,5	48,3	49,31
H	6,6	6,6 6,8	7,0	6,8	6,6	6,9	6,48

Das Silbersalz $C_{12}H_8Ag_2O_8$ enthält 60,05—60,17 p. C. Silber (berechnet 60,0 p. C.)

Das Barytsalz bildet undurchsichtige Warzen $C_{12}H_8Ba_2O_4$; ihm ähnlich ist das Kalksalz, dieses aber enthält 2 At. Wasser mehr.

Die *Lipinsäure* ist bisher noch nicht rein untersucht worden. Was Laurent so nennt, war nach dem Verf. eine mit Bernsteinsäure verunreinigte Lipinsäure. Diese Säure bildet durchscheinende Krusten rundlicher harter Warzen, die aus kleinen Prismen bestehen. Sie schmilzt bei 151° C., giebt Wasser ab, destillirt fast ganz unzersetzt und wird bei hinlänglich wiederholter Destillation wasserfrei. Die destillirte sublimirt schon bei 100° in langen Nadeln. 100 Th. Wasser von 18° lösen 10,56 Th. Säure.

Analysen: a) bei 100° getrocknet, b) geschmolzen, c) einmal, d) zweimal sublimirte Säure, f) g) h) Silbersalz.

	a.	b.	c.	d.	Berechn. nach $C_{10}H_8O_8$	f.	g.	h.	Berechn. nach $C_{10}H_6Ag_2O_8$
C	44,10	44,3	46,9	47,4	45,4	17,35	16,88	16,90	17,34
H	5,95	6,2	5,6	5,1	6,0	1,93	1,76	1,73	1,73
					Ag	62,11	62,50	62,50	62,40

Das Kalksalz ist eine weisse undurchsichtige Masse $C_{10}H_6Ca_2O_8 + 2\dot{H}$. Das Natronsalz bildet flache rhombische Prismen, die wahrscheinlich 12 At. Krystallwasser enthalten.

Die Lipinsäure ist zwar isomer mit der Pyroweinsäure, hat aber ganz andere Eigenschaften. Die erstere krystallisirt nie deutlich, ist weniger löslich und hat einen um 41° höheren Schmelzpunkt, ausserdem wird das Ammoniaksalz der Pyroweinsäure durch Chlorcalcium gefällt, das der Lipinsäure nicht.

Die Bernsteinsäure wurde durch die Analyse der Säure und ihres Silbersalzes als anwesend festgestellt. In der letzten Mutterlauge konnten aber die beiden niedrigsten Glieder der Reihe nicht aufgefunden werden, weder die Oxalsäure, noch auch das zwischen dieser und der Bernsteinsäure noch fehlende unbekannte Glied.

Der oben erwähnte ölige Körper, welcher in der ursprünglichen salpetersauren Flüssigkeit sich absetzt, und mit dem von Laurent und Bromeis angeführten identisch zu sein scheint, bildet nach dem Auswaschen der ihm anhängenden Korksäure eine gelblichrothe Flüssigkeit von 1,093 spec. Gew. bei 18° C. von stark bitterm Geschmack und eigenthümlichen Geruch, sehr wenig in

Wasser, dagegen in Alkohol und concentrirter Salpetersäure löslich. Sie färbt sich erhitzt dunkel, stöst salpetrige Dämpfe aus und verbrennt unter Verpuffung vollständig. Ihre neutrale Lösung in Kali ist dunkelroth, in Ammoniak gelbroth, beide färben sich beim Eindampfen schwarzbraun und geben nichts Krystallisirtes. Die Fällung mit Silbersalz lieferte einen gelblich weissen, an der Luft rothbraun werdenden Niederschlag, dessen Analysen von mehrfacher Bereitung zu keiner einfachen Formel führten. Am wahrscheinlichsten leitet sich daraus der Schluss ab, dass es ein Gemenge von Nitrocaprinsäure und Nitrocaprylsäure sei. Und zu denselben Folgerungen führte die Untersuchung des Aethyläthers der Substanz. Der Verf. ist der Ansicht, dass diese Nitrosäuren das erste Oxydationsprodukt der Fette durch Salpetersäure seien, und dass erst aus ihnen durch weitere Einwirkung die andern zweibasigen Säuren, Korksäure etc., entstehen.

LII.
Ueber die Bildung des Indigblaus.

Von

Ed. Schunck.

(Philos. Mag. (4) XV. No. 97. p. 29.)

(Im Auszug.)

Ueber die eigenthümliche Substanz, welche der Verf. aus dem Waid (*Isatis tinct.*) dargestellt, und mit dem Namen „Indican" belegt hat (s. dies. Journ. LXVI, 321), sind von ihm weitere Untersuchungen angestellt, deren Resultate wir nachstehend mittheilen.

Die Darstellungsmethode, welche früher (a. a. O.) angegeben ist, war nicht geeignet, grössere Quantitäten der Substanz zu liefern, und wurde desshalb dahin abgeändert, dass durch schnelles Verdampfen bei gewöhnlicher

Temperatur in flachen Gefässen mit sehr grosser Oberfläche die Zersetzung des Indicans möglichst vermieden wurde. Die Vorrichtung zur Erreichung dieses Zwecks ist durch eine Zeichnung erläutert und wir verweisen dieserhalb auf das Original; vermittelst derselben konnten ungefähr 560 C. C. Wasser in 24 Stunden und 4500 C. C. Weingeist in wenigen Stunden bei 10° C. verdunstet werden. Die Bereitung des Extracts geschah, indem das Pulver der getrockneten und durch ein Haarsieb von Stengeln und Rippen befreiten Blätter mit kaltem Alkohol behandelt und die lebhaft grüne Lösung nach Zusatz von etwas Wasser in dem vorerwähnten Apparat verdampft wurde. Nach kurzer Zeit schied sich auf dem Boden der Abdampfschale ein grüner fettiger Niederschlag aus, von welchem die hellbraune Flüssigkeit abfiltrirt wurde. Das Filtrat schüttelte man mit frisch gefälltem Kupferoxyd, wodurch es grün wurde, fällte es darnach durch Schwefelwasserstoff und verdampfte das hellgelbe klare Filtrat wie vorher. Nun blieb ein brauner Syrup zurück, der durch kalten Alkohol in einen löslichen und einen braunen klebrigen unlöslichen Theil zerfiel. Die alkoholische Lösung wurde, mit ihrem zweifachen Volum Aether vermischt, einige Zeit stehen gelassen, wodurch noch einige Zersetzungsprodukte des Indicans sich abschieden, und das Filtrat davon wie früher verdampft. Es bleibt hiebei das Indican so rein als man es überhaupt erhalten kann, zurück, und ist nur durch eine sehr geringe Menge einer fettigen Materie verunreinigt. Diese lässt sich ganz vollkommen kaum wegschaffen und das eben beschriebene Verfahren des Zusatzes von Wasser zur alkoholischen Lösung, die Behandlung mit Kupferoxyd und Schwefelwasserstoff ist noch der sicherste Weg zur Erreichung jenes Zwecks.

So gewonnen ist das Indican ein durchsichtiger hellbrauner Syrup, dem das anhaftende Wasser nicht ohne Zersetzung entzogen werden kann, löslich in Wasser mit gelber Farbe, rein bitterem Geschmack und saurer Reaction; ob letztere schon von Zersetzungsprodukten herrührt oder nicht, bleibt unentschieden. Die sonstigen Eigenschaften sind früher (a. a. O.) ausführlich beschrieben.

Um die Zusammensetzung des Indicans zu ermitteln, wurde, da die Substanz selbst sich nicht zur Analyse eignet, die Bleiverbindung dargestellt. Man versetzte die Lösung des Indicans in kaltem Alkohol mit wenig alkoholischer Lösung von Bleizucker, filtrirte vom schmutzig gelben Niederschlag ab und fällte das Filtrat mit Ueberschuss der Bleisalzlösung. Der schwefelgelbe Niederschlag wurde mit Alkohol ausgewaschen, zuerst im Vacuo und dann im Wasserbad getrocknet (Analyse 1, 2.) Das Filtrat davon gab bei Zusatz von Ammoniak einen blassgelben Niederschlag, der eben so wie der vorige behandelt wurde (Analyse 3, 4.) Die Zusammensetzung derselben war in 100 Theilen:

					Nach Abzug d. Bleioxyds			
	1.	2.	3.	4.	1.	2.	3.	4.
C	20,45	15,54	19,21	18,17	50,15	49,69	48,36	47,80
H	3,06	—	2,11	2,00	5,05	—	5,31	5,26
N	0,79	0,71	0,82	0,72	1,93	2,27	2,06	1,89
O	—	—	—	—	42,87	—	44,27	45,05
Pb	59,23	68,73	60,28	61,99				

Die Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffs geschah mittelst Kupferoxyds und chlorsauren Kalis, die des Stickstoffs durch Glühen mit Natronkalk.

Die obigen Zahlen führen zu zwei Formeln, nämlich 1 und 2 zu $C_{52}H_{31}NO_{34}$, 3 und 4 zu $C_{52}H_{33}NO_{36}$, wie nachstehende Berechnung zeigt.

	Atome.		Atome.	
C	52	49,60	52	48,22
H	31	4,92	33	5,10
N	1	2,22	1	2,16
O	34	43,26	36	44,52

Beide Formeln unterscheiden sich nur durch ein Mehr oder Weniger von 2 At. Wasser, und beide Bleisalze liefern bei Zersetzung durch kalte verdünnte Schwefelsäure Indigblau und Indirubin, also die sichern Merkmale für die Anwesenheit des Indicans. Es ist daher wahrscheinlich, dass die erste der beiden Formeln als die nächst wahre für die Zusammensetzung des Indicans zu betrachten sei, aber für die Erklärung der Zersetzungsprodukte desselben ist es unwesentlich, welche von beiden man adoptirt.

Indican und Säuren. Nicht blos Schwefel- und Salzsäure zersetzen, wie früher angegeben, das Indican, sondern auch Salpetersäure, Oxalsäure, Weinsäure und Essigsäure und unter diesen veranlasst die Salpetersäure die relativ reichlichste Bildung von Indigblau, die Essigsäure aber wirkt am wenigsten. Die Zersetzungsprodukte durch Säuren sind zahlreicher und complicirter, als der Verf. bei seinen frühern Untersuchungen gefunden hatte, und bestehen aus im Wasser löslichen, darin unlöslichen und aus flüchtigen Verbindungen. Da wässerige Lösung reinen Indicans nie ohne theilweise Zerlegung verdampft werden kann und die dabei gebildeten Produkte bei Behandlung mit Säuren dieselben Zersetzungsprodukte liefern, wie reines Indican mit Säuren, nur in quantitativ anderer Menge, so zog der Verf. die Waidblätter mit kaltem Alkohol aus, verdampfte in dem oben angeführten Apparat, löste in Wasser, setzte zu dem Filtrat überschüssige Schwefelsäure und filtrirte von der dabei ausgeschiedenen grünen fettigen Masse ab. Das Filtrat durchlief stets zwei bestimmte Zersetzungsphasen, deren Produkte für sich gesammelt und untersucht wurden. Der in Wasser unlösliche Theil der Zersetzungsprodukte kann auch kürzer so erhalten werden, dass man den mit siedendem Wasser bereiteten und abgeseihten Auszug der Waidblätter mit Bleizuckerlösung vermischt, vom grünen Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat, nachdem es mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt ist, vom schwefelsauren Bleioxyd trennt und eine Zeitlang erhitzt.

Die klare schwefelsaure Flüssigkeit, kalt hingestellt, wird bald trübe, bedeckt sich auf der Oberfläche mit einer blauen Haut und setzt dunkle Flocken ab, deren Bildung nach 24 Stunden aufhört. Dann tritt das zweite Stadium der Zersetzung ein. Das Filtrat setzt ein braunes Pulver ab, welches beim Erhitzen der Lösung stark sich mehrte und wenig oder kein Indigblau, nur etwas Indirubin und hauptsächlich andere Körper enthält. Das saure Filtrat davon enthält die anderen in Wasser löslichen Zersetzungsprodukte, von denen später die Rede sein wird.

Die in Wasser unlöslichen Substanzen wurden auf dieselbe Art behandelt, wie Berzelius die Bestandtheile des

rohen Indigos trennte. Nach vollständigem Auswaschen mit kaltem Wasser zog man sie mit verdünnter Natronlauge zuerst kalt, dann in der Wärme so lange aus, als sich etwas löste und schied sie dadurch in einen löslichen Theil (A) und in einen unlöslichen (B.) Die braune Lösung (A) gab mit Salzsäure einen flockigen braunen Niederschlag, der mit Wasser ausgewaschen, in siedendem weingeistigen Ammoniak zu Zeiten ganz, zu Zeiten theilweis sich löste. Das etwa Ungelöste war dunkelbraun und hatte die Eigenschaften des Indihumins (s. dies. Journ. LXVI, 329.) Das Filtrat davon gab mit Essigsäure einen dunkelbraunen Niederschlag, der erst mit Alkohol, dann mit heissem Wasser ausgewaschen rothbraun erschien und vom Verf. *Indifuscin* genannt wird. Aus dem Filtrat von diesem schied sich nach Zusatz von weingeistiger Bleizuckerlösung noch etwas Indifuscin-Bleioxyd aus und aus der davon getrennten Lösung nach Zusatz von Ammoniak ein mit wenig Indifuscin verunreinigtes Indiretin-Bleioxyd. Dieses zerlegte man durch Behandeln zuerst mit Essigsäure und dann mit heisser Salzsäure und trennte es vom Indifuscin durch Lösen in Alkohol. Beim Verdampfen der alkoholischen Lösung blieb Indiretin als brüchige harzähnliche Substanz zurück, die man durch erneute Behandlung mit Alkohol reinigte.

Der in Natronlauge unlösliche Antheil der Zersetzungsprodukte des Indicans (B) war dunkelpurpurbläulich und wurde mit siedendem Alkohol behandelt. Dabei blieb fast nur Indigblau ungelöst und die bräunlich purpurfarbene Lösung, heiss abfiltrirt, gab mit Ammoniak und weingeistiger Bleizuckerlösung einen braunen Niederschlag von Bleiverbindungen des Indifuscins und anderer durch Natron nicht vollständig ausgezogenen Substanzen. Das Filtrat davon war prächtig purpurfarbig und liess nach Zusatz von überschüssiger Essigsäure, Abdestillation bis auf $^1/_4$ seines Volums und Verdünnen mit viel Wasser alles Gelöste in Gestalt schmutzig purpurner Flocken fallen. Diese wurden zuerst mit dünner Natronlauge ausgezogen, welche nur wenig aufnahm, dann ausgewaschen und trocken mit ein wenig kaltem Alkohol behandelt, der eine eigenthüm-

liche Substanz — *Indifulvin* — löste. Diese wurde von ein wenig beigemengtem Indirubin durch Lösen in schwachem Weingeist befreit und blieb bei Verdunsten des letztern als glänzendes, röthlich gelbes Harz zurück.

Die in kaltem Alkohol unlösliche Substanz besteht wesentlich aus Indirubin, gemengt mit Indifulvin, und man kann ersteres am besten dadurch ausziehen, dass man es mit alkalischer Zinnchlorürlösung kocht, heiss filtrirt und den an der Luft gebildeten röthlichpurpurfarbigen Absatz mit Wasser auswäscht und in Alkohol löst. Die purpurne weingeistige Lösung hinterlässt reines Indirubin als dunkelbraune amorphe Masse. — Das in der Zinnchlorürlösung unlösliche braune Pulver enthält noch Indifulvin, welches mit Alkohol entfernt werden kann und dann bleibt wiederum ein Rückstand, der aus einer innigen Mengung von Indirubin und Indifulvin besteht.

Demnach sind die durch Einwirkung der Säuren auf Indican entstandenen Produkte sechs an der Zahl.

Das in Alkohol lösliche Indigblau wurde durch Reduction mittelst Traubenzucker gereinigt, und hatte alle Eigenschaften und die Zusammensetzung des aus Indigo dargestellten.

Das *Indirubin* wurde einmal, als sehr reines Indican zerlegt worden, in Gestalt langer Nadeln aus Alkohol krystallisirt erhalten, die in durchfallendem Licht roth erschienen. In Alkohol und concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit Purpurfarbe, Wasserzusatz zur schwefelsauren Lösung, veranlasst einen dunkeln Niederschlag, während die überstehende Flüssigkeit schön purpurn bleibt. Zwischen zwei Uhrgläsern kann es in purpurfarbigen Nadeln sublimirt erhalten werden, die sich eben so in Alkohol lösen und daraus krystallisiren, und dies scheint die Eigenschaft des völlig reinen Indirubins zu sein. Durch kochende Salpetersäure wird es zerlegt. In Alkalien ist es völlig unlöslich, ausser wenn dieselben eine desoxydirende Substanz, wie Zinnchlorür, Traubenzucker u. dgl. enthalten.

Die selbst aus grossen Quantitäten Indican erhaltene Menge Indirubin war zu weiterer Reinigung und Prüfung unzureichend. *Aber der Verf.* verschaffte sich eine reich-

lichere Ausbeute aus trocknen Blättern von *Indigofera tinctoria*, die er aus Indien erhalten hat und welche durch eine eigenthümliche grünliche Purpurfarbe und bläulichen Schimmer sich auszeichneten. Sie wurden bis zum Verlust dieses Ansehens in kochende Zinnchlorür-Natronlösung eingetaucht und die grünliche Lösung setzte man in flachen Gefässen der Luft aus. Das hierbei sich ausscheidende purpurfarbige Häutchen wurde nochmals in alkalischer Zinnchlorürlösung aufgenommen, und bei seiner nachherigen Ausscheidung mittelst Fliesspapier abgezogen, mit Aetznatron vom Fett befreit, mit Säuren und Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Die seidenglänzenden Nadeln waren zwischen Purpurfarbe und Chocoladebraun, gerieben metallisch glänzend, verflüchtigten sich in gelbrothen Dämpfen, und setzten sich in schönen langen Nadeln wieder an. Sie lösten sich in kalter concentrirter Schwefelsäure mit Purpurfarbe und schieden sich beim Verdünnen nicht wieder aus. Die erwärmte Lösung wird blasser und entwickelt etwas schweflige Säure, bei Absättigung mit Soda verliert sie ihre Farbe nicht, aber durch Ueberschuss von Natron oder Ammoniak. Die schwefelsaure Lösung färbt Baumwolle, Wolle und Seide schön purpurn. In kalter Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration löst sich Indirubin mit Purpurfarbe, leichter noch und völlig beim Erwärmen, aber bei fortgesetztem Erhitzen wird die Lösung gelb. Sie hinterlässt verdampft einen braunen Rückstand, der theilweis in Wasser unlöslich ist, theils Pikrinsäure enthält. — Ein Gemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure, welches Indigblau siedend leicht zersetzt, ist auf Indirubin von geringer Wirkung. — Unter Wasser mit Chlorgas behandelt, liefert das Indirubin allmählich eine blaue harzähnliche Masse, die sich in Alkohol löst und nicht krystallisirt. — Gegen Alkalien und alkalische Zinnoxydullösung verhält es sich wie das aus Indican dargestellte (s. oben); wenn die gelbe Lösung des alkalischen Zinnsalzes in ein Stück Calico getaucht wird, so nimmt dieses nachher an der Luft eine Purpurfarbe. an, die weder von Säuren noch Seifen angegriffen wird. *Salzsäure* fällt aus solcher Lösung einen schmutzig gel-

ben Körper, der an der Atmosphäre allmählich purpurn wird. — Beim Erhitzen mit Natronkalk bilden sich Dämpfe, die nach Benzol riechen, alkalisch reagiren und sich theils zu Nadeln verdichten. — Das Indirubin wird in alkoholischer Lösung nicht durch Bleizucker und Ammoniak gefällt.

Die Analyse des Indirubins führte zu dem Resultat, dass es dieselbe Zusammensetzung wie das Indigblau hat, in 100 Theilen wurde gefunden:

C	72,78
H	4,16
N	10,50
O	12,56

LIII.
Ueber das Crotonöl.

Das aus den Samen von *Croton Tiglium* gepresste Oel, über dessen wirksame Bestandtheile bisher nicht ganz übereinstimmende Ansichten herrschten, hat Dr. Th. Schlippe zum Gegenstand neuer Mittheilungen gemacht. (Ann. d. Chem. u. Pharm. CV, 1.)

I. Das dazu verwandte Oel stellte der Verf. aus dem Granatillsamen dar, indem er letztere zerstampft warm presste und den Pressrückstand mit 85proc. Alkohol wiederholt im Verdrängungsapparat behandelte. Der Weingeist löste nicht das Oel, sondern verdrängte es nur und es hatten sich zwei Schichten gebildet, eine untere ölige, die auf 14 Th. Oel 1 Th. Weingeist enthielt, und eine obere dünnflüssige, die auf 23 Th. Weingeist 1 Th. Oel enthielt. Aus den mit Alkohol durchtränkten Presskuchen wurde noch eine ansehnliche Ausbeute eben solcher Flüssigkeit erhalten. Nach Verdünnen mit Wasser wurde der Weingeist abdestillirt und aus dem farblosen Wasser, auf welchem das Oel schwamm, schieden sich beim Erkalten schmutzig gelbe Krystalle aus.

Rücksichtlich des Hautreizes waren die auf verschiedene Art gewonnenen Oele von ungleicher Wirkung, das in Weingeist gelöste war das wirksamste, demnächst das unter der weingeistigen Lösung befindliche und zuletzt die beiden durch Pressen der Samen und des Presskuchens erhaltenen. Ganz entgegengesetzte Ansichten haben Piedegnal und Soubeiran, welche das gepresste und mittelst Weingeist gewonnene für gleich halten.

Das durch Pressen gewonnene Oel — das in den Apotheken gebräuchliche — war dickflüssig, bräunlich, von stark ranzigem Geruch und schied beim Abkühlen feste Fette aus. Das durch alkoholische Natronlösung von Harz und freier Säure befreite neutrale Oel war schwachgelb, fast nicht hautreizend, roch wie Senegaabsud und löste sich in 35 Th. Weingeist von 85 p. C. bei gewöhnlicher Temperatur. Es bestand nur aus neutralen Fetten.

II. Um die in den Fetten vorhandenen fetten Säuren abzuscheiden, wurde das ausgepresste Oel mit starker Natronlauge verseift, die braune Seife dreimal ausgesalzt und die nun gelbliche Seife von der fast schwarzen Unterlauge abgehoben, hierauf in Wasser nebst etwas Soda gelöst und durch Chlorcalcium gefällt. Die gewaschene gepresste, getrocknete und gepulverte Kalkseife zog man mit Aether aus und den Rückstand, welcher in Wasser zerrührt und durch Erwärmen vom Aether befreit war, zersetzte man mittelst Salzsäure im Kochen. Der erstarrte Talgkuchen wurde einmal aus warmem Weingeist krystallisirt und von der braunen Mutterlauge frei gewaschen. Hierauf löste man das Auskrystallisirte in sehr viel Weingeist und fällte fractionirt mit alkoholischer Lösung von essigsaurer Magnesia, dann mit essigsaurem Baryt, zuletzt mit Wasser und Natron. Aus den mit Wasser erwärmten und vom Alkohol befreiten Magnesia- und Barytsalzen wurden durch Salzsäure die fetten Säuren abgeschieden und diese aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhielt endlich auf diese Art drei Säuren mit den Schmelzpunkten 69°, 62° und 53,8°, deren Analysen die Formeln $C_{36}H_{36}O_4$, $C_{32}H_{32}O_4$, $C_{28}H_{28}O_4$ ergaben, also Stearinsäure, Palmitinsäure und *Myristinsäure*. Bei einer Destillation des rohen Crotonöl

mit Wasser setzten sich im Kühlrohr Krystalle einer Säure ab, die an Ammoniak und Baryt gebunden und daraus durch Salzsäure frei gemacht, den Schmelzpunkt 43,8° besassen, demnach Laurinsäure zu sein schienen.

III. Aus der ätherischen Lösung der Kalkseife (s. oben II.) wurden eine oder mehrere Säuren darzustellen versucht, die nicht zur Reihe $C_nH_nO_4$ gehören. Nachdem der Aether bis zur Entstehung eines Niederschlags abdestillirt war, setzte man Weingeist und hierauf kohlensaure Kalilösung zu; die gelbe Lösung der Kaliseife fällte man mit Chlorbaryum und die Barytseife zog man mit kochendem Weingeist aus. Das Filtrat schied weisse kleinblättrige Gebilde aus, die beim erneuten Kochen mit Weingeist schmolzen. Dieselben wurden abgepresst und bei 90° im Wasserstoffstrom getrocknet, wobei sie farblos blieben. Zwei Analysen zufolge enthielten sie, aus zwei Portionen der Kalkseife gewonnen, 22,9 p. C. Baryterde.

Die Barytseife, aus welcher Alkohol nichts mehr auszog, gab an Aether ein Barytsalz ab, welches nach wiederholtem Ausfällen mit Weingeist 32,12 p. C. Baryterde enthielt.

Aus einem fernern Antheil der ätherischen Kalkseifelösung wurden nach einander noch Barytsalze erhalten, die 24,7, 23,02, 23,1 und 29,3 p. C. Baryt enthielten, woraus hervorgeht, dass wenigstens zwei Barytsalze gemengt sein mussten. Nimmt man an, die Säuren gehörten der Oelsäurereihe an, so können die beiden Salze $\dot{B}aC_{34}H_{31}O_3$ und $\dot{B}aC_{20}H_{17}O_3$ gewesen sein, deren ersteres 22,84, das letztere 32,2 p. C. Baryterde enthält. Obwohl das Crotonöl mit salpetriger Säure nicht erstarrt und zu den trocknenden Oelen gezählt wird, so folgt daraus doch nicht, dass es nicht Säuren der Reihe $C_nH_{n-2}O_4$ enthalten könne. Denn man braucht nur wenig trocknendes Oel zu einem Oelsäureglycerid zu setzen, um die Erstarrung durch salpetrige Säure zu verhindern und dann ist es noch eine offene Frage, ob die niedrigeren Glieder der Oelsäurereihe überhaupt eben so wie die höhern gegen salpetrige Säure sich verhalten. Schliesslich spricht der Verf. die Ansicht

aus, dass das Crotonöl kein eigentlich trocknendes sei, es verdicke sich zwar und werde zähflüssig, aber nie trocken, und dieses rühre davon her, dass beim Ranzigwerden viel feste fette Säure frei werde und sich in dem Oel löse.

IV. Die schwarze Unterlauge (s. oben II.) entfärbte sich beim Uebersättigen mit Weinsäure, die Flüssigkeit enthielt aber schmutziggelbe Flocken, die beim Kochen schwarze spröde Massen bildeten. Diese lösten sich nur in Weingeist oder alkalischem Wasser, erweichten bei 114°, und wirkten nicht hautreizend. Sie sind das Zersetzungsprodukt eines indifferenten krystallinischen Stoffs, der mittelst Wasser aus Crotonöl oder dem weingeistigen Auszug der Samen erhalten werden kann und sich in kalter Natronlauge mit brauner Farbe löst, beim Kochen aber damit zersetzt. Dieser Stoff ist stickstoff- und schwefelfrei und wird aus seiner Lösung in Natron durch Essig- oder Salzsäure wieder abgeschieden, löst sich jedoch in einem Ueberschuss der Fällungsmittel beim Erwärmen.

V. Destillirt man die mit Weinsäure vermischte Unterlauge, so erhält man ein stark riechendes Destillat, welches eine eigenthümliche Säure enthält, der Verf. nennt sie *Crotonsäure*. Um diese rein zu gewinnen stellt man aus dem Destillat das Barytsalz dar und zersetzt dasselbe durch Phosphorsäure von 108° Siedepunkt, wobei sich ein wasserhelles ölartiges Liquidum auf die Oberfläche der siedenden Flüssigkeit erhebt. Dieses ist ein Gemenge von Säuren und ihm kommt nicht die hautreizende Wirkung zu, wie Brandes behauptet, auch riecht es nicht auffallend scharf.

Mit Wasserdämpfen destillirt erstarrt es nicht bei — 7° und löst sich in viel Wasser vollständig, wenn dieses keine Salze irgend welcher Art enthält. Aus diesem Gemenge mehrerer Säuren wurde auf folgende Art die reine Crotonsäure dargestellt, man destillirte das trockne Barytsalz mit starker Weinsäurelösung und fing nur den zu Anfang übergehenden Antheil auf. Dieser wurde mit Silberoxyd behandelt und zweimal ausgekocht. Die Filtrate setzten erkaltend ein Silbersalz mit 52,6 p. C. Silber ab, und die Mutterlaugen davon gaben, im Vacuo verdampft, zwei Silbersalze von übereinstimmender Zusammensetzung, deren

Säure die reine Crotonsäure ist. Diese besteht aus $C_8H_6O_4$ und das Silbersalz aus $\dot{A}gC_8H_5O_3$.

			Berechnet.
C	24,57	24,40	24,87
H	2,62	2,80	2,59
Ag	55,90	56,13	55,95
O			16,59

Da die Formel der Crotonsäure ein Homologon der Oelsäure ist, so versuchte der Verf. an ihr die Spaltung mittelst schmelzenden Kalis, wonach nur Essigsäure entstehen müsste ($C_8H_6O_4$ und $2\dot{K}\dot{H} = 2(\dot{K}C_4H_3O_3)$ und 2H) und die Nachweisung der Essigsäure gelang vollkommen. Eine weitere Beobachtung lieferte noch stärkere Stützen für jene Annahme.

Als nämlich die Zersetzung des rohen Barytsalzes mit Weinsäure weiter fortgesetzt wurde, ging gegen Ende der Destillation eine Säure über, welche im Halse des Kühlrohrs wasserhelle Krystalle bildete. Diese wurden gewaschen und besassen den Schmelzpunkt der Angelicasäure; das daraus dargestellte Silbersalz enthielt 53,03 p. C. Silber, das angelicasaure Silberoxyd enthält 53,18 p. C. Silber.

Es finden sich also im Crotonöl niedere Glieder der Oelsäurereihe und die Crotonsäure füllt die Lücke zwischen der Acrylsäure und der Angelicasäure aus. Alle drei haben ein ähnliches Verhalten gegen Eisenoxydsalze. Die letztern werden durch acrylsaure Salze rothbraun, durch crotonsaure braungelb, durch angelicasaure dunkelgelb gefällt. Diese beiden Säuren sind als Glyceride im Crotonöl enthalten, denn es liess sich das Glycerin in der Unterlauge nachweisen.

VI. Der blasenziehende Bestandtheil des Crotonöls, welchen der Verf. *Crotonol* nennt, wurde in Gestalt eines farblosen nur schwach weingelb gefärbten terpenthinähnlichen Stoffs erhalten, der 4 p. C. vom Gewicht des Oels ausmacht und den Analysen zufolge am nächsten der empirischen Formel $C_{18}H_{14}O_4$ entspricht, in 100 Th.:

	Mittel aus 6 Analysen.	Berechnet.
C	69,84	70,13
H	9,35	9,09
O		20,77

Man erhält es auf folgende Art: man schüttelt Crotonöl mit weingeistiger Natronlösung bis zur Milchbildung, erwärmt einige Zeit gelinde und drängt dann durch Wasserzusatz oder durch Kochsalzlösung die milchigen Theile an die Oberfläche, wo sie eine Oelschicht bilden. Dieses fette Oel entfernt man durch nasse Filtra völlig und aus dem Filtrat wird durch Wasser und Salzsäure ein zweites Oel — unreines Crotonol — abgeschieden. Dieses wird in kalter alkoholischer Lösung mit frischem Bleioxydhydrat geschüttelt, wobei ein flockiger oder schmieriger Absatz entsteht und hierauf mit viel Wasser und etwas Natron versetzt. Aus der milchig gewordenen Flüssigkeit scheidet sich allmählich, namentlich bei Zusatz von Chlorcalcium, ein klares Oel ab, welches auf einem nassen Filter gesammelt, ausgewaschen und in Aether gelöst wird. Nachdem die ätherische Lösung mit Wasser geschüttelt ist, hebt man sie ab und verdunstet den Aether im Vacuo. Dabei bleibt das oben beschriebene Crotonol zurück, welches seine normale Zähigkeit erst nach mehren Tagen erreicht.

Obwohl die scharfen Ausdünstungen des Crotonöls eine Flüchtigkeit des scharfen Stoffs verrathen, so konnte dieser doch auf keine Weise durch Destillation abgeschieden werden, weder im stark luftverdünnten Raum, noch im Kohlensäurestrom; er scheint sich vielmehr in der Wärme zu zerlegen.

Dass Crotonol durch Natronlauge beim Erhitzen zerstört wird, ist schon oben gesagt. Durch Kochen mit Wasser oder sehr verdünnter Schwefelsäure zersetzt es sich gleichfalls und liefert ein Oel, welches auf dem übergegangenen Wasser schwimmt und wie Moder riecht; im Rückstand bleibt eine schwarze harzige Masse.

Warum Crotonol mit kochendem Wasser so leicht sich

zersetzt, während Crotonöl lange mit Wasser gekocht werden kann, ehe es seine Schärfe verliert, liess sich durch Versuche nicht ausmitteln.

VII. In Bezug auf die giftigen Wirkungen der Bestandtheile des Crotonöls hat der Verf. folgende Resultate erhalten.

Die Crotonsäure, welche Pelletier, Caventon und Brandes an Vögeln tödtlich wirkend fanden, hat der Verf. an Fröschen eben so wirksam gefunden, aber nicht so an Kaninchen, diese vertrugen wiederholte Gaben von 0,1 Grm. ohne welche Belästigung. Angelicasaures Natron tödtete wie das crotonsaure Frösche in Gaben von 2 Gran trocknen Salzes. Demnach ist bei dem geringen Gehalt an dieser Säure dem Crotonöl dieserhalb keine giftige Wirkung zuzuschreiben.

Von Crotonol konnten Kaninchen 0,1 Grm. in Mandelöl nehmen, die Eingeweide des getödteten Thieres waren ganz normal. Also ist das Crotonol nur der blasenziehende, aber nicht der Stoff, welcher das heftige Purgiren bei Genuss von Crotonöl verursacht. Auch wirkten von den einzelnen Produkten der Zerlegung des Crotonöls weder das mit alkoholischer Natronlösung behandelte Oel, noch das aus dem Bleiniederschlag (s. oben VI) nach Behandlung mit Schwefelwasserstoff und Weingeist durch Verdunstung des letztern erhaltene Oel, noch auch der krystallinische Stoff (s. oben IV) auf Kaninchen purgirend und es geht daraus hervor, dass durch die Behandlung des Crotonöls mit verschiedenen Agentien der laxirende Stoff zerstört sein muss.

LIV.

Ueber Verbindungen von Kohlenwasserstoffen mit Pikrinsäure.

Von

J. Fritzsche.

(Bullet. de St. Pétersbourg. No. 370.)

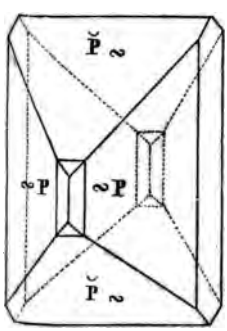
Im Verfolge einer Arbeit über verschiedene Produkte der Destillation der Steinkohle beobachtete ich eine ausgezeichnete rothe Färbung, welche zwei der festen, von mir für Kohlenwasserstoffe gehaltenen Produkte von hohem Schmelzpunkte beim Zusammenbringen mit Pikrinsäure annahmen. Als Ursache dieser Färbung erkannte ich bald die Bildung einer Verbindung der Pikrinsäure mit diesen Körpern, was mich veranlasste, auch andere Kohlenwasserstoffe in Bezug auf ihre Fähigkeit, mit Pikrinsäure Verbindungen einzugehen, zu untersuchen und ich fand in der That, dass noch mehreren anderen derartigen Körpern diese Eigenschaft zukommt. Drei solcher Verbindungen sind es, deren Untersuchung gegenwärtig beendet ist, und über welche ich meine Beobachtungen in Folgendem bekannt machen will, indem ich mir vorbehalte, diesen Gegenstand weiter zu verfolgen und bald weitere Mittheilungen darüber zu machen.

I. Pikrinsäure und Benzin.

Reines, durch mehrmalige Krystallisation von fremden Beimengungen möglichst befreites Benzin löst schon bei der gewöhnlichen Temperatur Pikrinsäure in nicht unbedeutender Menge auf (8—10 p. C.), in viel grösserem Verhältnisse aber in der Wärme, und daher erhält man beim Erkalten einer in der Siedhitze gesättigten Lösung eine reichliche Krystallisation, welche aber nicht aus reiner Pikrinsäure, sondern aus einer Verbindung derselben mit Benzin besteht. Diese Verbindnng bildet glänzende, hellgelbe Krystalle, welche, so lange sie in der Mutterlauge oder in einer mit Benzin gesättigten Atmosphäre sich be-

inden, vollkommen durchsichtig sind und bleiben, beim Liegen an der Luft aber augenblicklich durch Verdunsten von Benzin sich zu verändern beginnen. Zuerst entstehen auf den Krystallen weissgelbe, matte Flecken, diese verbreiten sich aber bald über die ganze Oberfläche, und dringen allmählich tiefer in die Krystalle ein, bis endlich aus diesen unter Beibehaltung ihrer Form alles Benzin entwichen und nur noch ein durch gelinden Druck zerfallendes Aggregat kleiner Krystalle von Pikrinsäure zurückgeblieben ist. In Folge dieses Verhaltens war es Herrn v. Sokoloff, welcher auf meine Bitte die Bestimmung der Krystallform dieser Verbindung zu übernehmen die Güte gehabt hat, unmöglich, die gut ausgebildeten Krystalle, welche ich bis zu einer Grösse von mehreren Linien im Durchmesser erhielt, zu messen, und ich muss mich daher begnügen, folgende von ihm zur Publication erhaltene Notizen darüber mitzutheilen.

„Die Krystalle gehören zum rhombischen Systeme. Am häufigsten trifft man die Combination eines verticalen Prisma ∞P, mit einem brachydiagonalen Doma $\breve{P}\infty$, mit



der makrodiagonalen Endfläche $\infty\bar{P}\infty$, und mit wenig entwickelten Flächen eines verticalen Prisma $\infty\breve{P}m$ und eines spitzeren brachydiagonalen Doma $n\breve{P}\infty$, wie dies aus der nebenstehenden Figur ersichtlich ist. Die zwei letzten Formen fehlen nicht selten gänzlich, dagegen findet sich zuweilen die brachydiagonale Endfläche $\infty\breve{P}\infty$, und noch seltener die basische Endfläche oP."

Bei einer so überaus leichten Zersetzbarkeit der Verbindung konnte ich nicht hoffen, genaue Resultate bei der Analyse zu erhalten, und dies ist mir auch in der That nicht gelungen; dennoch aber habe ich vollkommen brauchbare Zahlen erhalten, welche es ausser Zweifel setzen, dass die Verbindung aus gleichen Aequivalenten Benzin und Pikrinsäure besteht. Um die Krystalle möglichst von

aller aussen anhängenden Mutterlauge zu trennen, bra
ich sie in noch feuchtem Zustande in ein Glasgefäss
eingeriebenem Stöpsel, dessen Wände mit einer mehrfac
Lage Fliesspapier ausgelegt waren, und liess sie d
unter öfterem Umschütteln so lange stehen, bis sie d
Aussehen nach trocken waren, ohne jedoch die oben
wähnten matten Stellen zu zeigen. Von diesen Krysta
wurden 3,060 Grm. in einem Platintiegel so lange ei
gelinden Wärme ausgesetzt, bis sie nichts mehr an
wicht verloren, und dabei als Rückstand 2,257 Grm. o
73,76 p. C. Pikrinsäure erhalten. Bei einer zweiten A
lyse wurden 3,175 Grm. der Verbindung zuerst bei
gewöhnlichen Temperatur so lange stehen gelassen,
alles Benzin verflüchtigt zu sein schien, und erst d
der Rückstand einer höheren Temperatur ausgesetzt,
bei 2,309 Grm. oder 72,72 p. C. Pikrinsäure erhalten
den. Endlich wurden noch 1,507 Grm. auf dieselbe W
behandelt und gaben 1,107 Grm. oder 73,46 p. C. Pik
säure als Rückstand. Das Mittel aus diesen drei Analy
beträgt 73,276 p. C., die Rechnung aber verlangt 74,
p. C., und es ist also im Mittel nur 1,318 p. C. Benzin
viel erhalten worden, was jedenfalls darin seinen Gr
hat, dass die Krystalle etwas Mutterlauge eingeschlos
enthielten.

		In 100 Theilen:	
		Berechnet.	Gefunden.
Benzin	975,00*)	25,406	
Pikrinsäure	2862,68	74,594	73,276
	3837,68	100,000	

Die Verbindung des Benzins mit der Pikrinsä
schmilzt in erhöhter Temperatur zu einer klaren Flüs
keit von hellgelber Farbe; meine Versuche, den Schm
punkt derselben genau zu bestimmen, haben mich
zu keinem sicheren Resultate geführt, und ich kann
anführen, dass dieser Punkt zwischen 85° und 90° C. li
Alkohol und Aether lösen die Verbindung auf, entzie
ihr aber nicht, wie ich erwartete, das in ihnen viel le

*) Alle Berechnungen in dieser Abhandlung sind nach den
bellen von R. Weber ausgeführt.

ter als die Pikrinsäure lösliche Benzin, und es behalten die Krystalle in diesen Lösungsmitteln ihre Durchsichtigkeit. Umkrystallisiren kann man die Verbindung aus ihnen nicht. Wasser löst schon bei der gewöhnlichen Temperatur unter Abscheidung von Benzin eine den Löslichkeitsverhältnissen entsprechende Menge Pikrinsäure aus der Verbindung auf, und zersetzt sie beim Kochen damit vollständig unter Verflüchtigung des Benzins mit den Wasserdämpfen.

II. Pikrinsäure und Naphtalin.

Die Verbindung von Naphtalin mit Pikrinsäure erhält man sehr leicht, wenn man beide Substanzen mit Hülfe von Wärme in Alkohol löst und die Lösung erkalten lässt; sie scheidet sich dabei in goldgelben Nadeln aus, welche man ohne Gefahr einer Zersetzung auf einem Filter mit einer kleinen Menge Alkohol abspülen, und dann nach gelindem Pressen zwischen Fliesspapier an der Luft trocknen kann. Bringt man gesättigte, kalte, alkoholische Lösungen von Pikrinsäure und Naphtalin zusammen, so scheidet sich die Verbindung ebenfalls aus, nur in viel feineren Krystallen als aus der heissen Lösung. Zur Darstellung der Verbindung kann man sich auch des Benzins als Lösungsmittel bedienen.

Zur Analyse habe ich mich der aus heisser alkoholischer Lösung gewonnenen Verbindung bedient, und mich bei derselben, eben so wie bei der Analyse der Benzinverbindung, auf die Bestimmung der Pikrinsäure beschränkt. 1,500 Grm. der lufttrocknen Verbindung wurden mit verdünntem Aetzammoniak übergossen, und damit bis zum Schmelzen des abgeschiedenen Naphtalins erhitzt; nachdem hierauf die Flüssigkeit bis zum Erstarren des Naphtalins erkaltet war, wurde sie filtrirt und in einer Platinschale vorsichtig bis zur vollkommenen Trockne verdampft. Es wurden auf diese Weise 1,038 Grm. pikrinsaures Ammoniak erhalten, welche 0,966 Grm. oder 64,40 p. C. Pikrinsäure entsprechen. Die Rechnung verlangt für gleiche Aequivalente 64,15 p. C., und auch hier also hat sich, wie

beim Benzin, ein Aequivalent Pikrinsäure mit einem Aequ
valente Kohlenwasserstoff verbunden.

		In 100 Theilen: Berechnet.	Gefunden.
Naphtalin	1600,00	35,85	
Pikrinsäure	2862,68	64,15	64,40
	4462,68	100,00	

Die goldgelben Krystalle der Verbindung des Naphta
lins mit der Pikrinsäure schmelzen bei + 149° C. zu ein
klaren Flüssigkeit von tief orangegelber Farbe; es ge
dabei keine Spur von Feuchtigkeit oder irgend eines a
deren flüssigen Körpers weg, und es verflüchtigt sich n
ein wenig Naphtalin. Alkohol, Aether und Benzin lös
die Verbindung unverändert auf, und beim Verdunste
scheidet sie sich eben so wieder ab; Wasser dagegen en
zieht bei der gewöhnlichen Temperatur den Krystalle
oberflächlich Pikrinsäure. Beim Kochen mit Wasser ver
flüchtigt sich Naphtalin, indem die Verbindung sich lang
sam zersetzt, ein Theil des Naphtalins aber löst sich dabe
in der Lösung der Pikrinsäure auf, und aus der kochen
filtrirten Lösung setzen sich beim Erkalten feine mikro
kopische Nadeln der Verbindung von Naphtalin mit Pikrin
säure ab, welche also ein wenig löslich in Wasser ist.

III. Pikrinsäure und der Kohlenwasserstoff $C_{28}H_{10}$.

Der Beschreibung dieser Verbindung muss ich einig
vorläufige Mittheilungen aus einer Arbeit vorausschicken
welche ich bereits seit einiger Zeit über die festen Pro
dukte der Destillation der Steinkohle unternommen hab
Das Material zu dieser Arbeit hatte ich auf folgende Weis
erhalten. Eine grössere Menge des bei der Destillatio
des Steinkohlentheers zuletzt übergehenden schweren Oele
welches ich vor einigen Jahren aus der Fabrik der Herr
Kurtz, Cropper u. Comp. in Liverpool erhalten hatt
war längerer Zeit einer niederen Temperatur ausgeset
gewesen und hatte dabei eine beträchtliche Menge ein
festen Körpers abgesetzt. Um diesen von dem dickflüs
gen Oele zu trennen, brachte ich zuerst die ganze Mas
auf einen leinenen Spitzbeutel und liess sie in der Kä
möglichst abtropfen, dann aber strich ich die auf de

:utel zurückgebliebene schmierige, noch sehr viel von :m Oele enthaltende Masse in dünnen Lagen auf Fliess- ıpier, und erneuerte dieses so lange, bis endlich nach .ngem Liegen und vielmaligem Wechseln des Papiers as Produkt nur noch beim Drücken zusammenballte. Bei 'ersuchen über das Verhalten dieser Masse gegen Lösungs- nittel erkannte ich bald, dass ich es mit einem Gemenge :u thun hatte, und durch Anwendung von Schwefelkohlen- ıtoff, Benzin, Aether und Alkohol gelang es mir, dieses Gemenge in mehrere Substanzen zu zerlegen. Eine der- selben erkannte ich bald als *Paraffin*, als ich aber die Charaktere der anderen mit den Beschreibungen der unter den Namen *Anthracen*, *Pyren* und *Metanaphtalin* in den Hand- büchern aufgeführten Körper verglich, fand ich keinen derselben mit den meinigen übereinstimmend, und musste also annehmen, dass entweder mir die sehr schwierige Trennung derselben von einander noch nicht hinreichend gelungen sei, oder dass die beschriebenen Körper, über welche man theils nur mit sehr kleinen Mengen gearbei- tet hatte, nicht rein gewesen seien. Mit dem weiteren Studium dieses Gegenstandes beschäftigt war ich so glück- lich, die im Eingange erwähnten interessanten Verbin- dungen zweier derselben mit Pikrinsäure zu entdecken, und da ich hoffte, nun ein bequemes Mittel zur Darstellung dieser Körper in reinem Zustande und zur Bestimmung ihres Atomgewichtes gefunden zu haben, so untersuchte ich vor allen Dingen diese Verbindungen. Die eine der- selben, welche ein Produkt enthält, das sich ziemlich leicht in kochendem Alkohol löst, sich aber beim Erkalten dieser Lösung grossentheils wieder in voluminösen, blättrigkry- stallinischen Flocken von unbestimmbarer Form wieder ausscheidet, und dessen Schmelzpunkt ungefähr bei +210—220° liegt, erhielt ich, als ich dieses Produkt mit einem Ueberschusse von Pikrinsäure in Alkohol, Aether oder Benzin kochend löste, beim Erkalten dieser Lösungen in Krystallnadeln von schön rother Farbe. Durch Ammo- niak auf gleiche Weise wie die obige Naphtalinverbindung zersetzt gaben diese rothen Nadeln in mehreren Analysen von 57,6 bis 58,2 *p. C.* Pikrinsäure und von 41,4 bis 42,1

p. C. des fraglichen Körpers; die Elemtaranalyse dieses Körpers zeigte mir aber, dass derselbe nicht nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehe, sondern dass in seine Zusammensetzung noch ein dritter, als Verlust bei der Analyse sich herausstellender Körper eingegangen sei. Da ich nun bei drei Analysen zu abweichende Resultate erhalten habe, um daraus eine Formel construiren zu können, und zwar namentlich: I. *C* 88,66 p. C., *H* 4,76 p. C., Verlust 6,58 p. C.; II. *C* 87,53 p. C., *H* 5,47 p. C., Verlust 7,0 p. C. und III. *C* 88,17 p. C., *H* 5,55 p. C., Verlust 6,28 p. C.; so muss ich vermuthen, dass die untersuchte Verbindung mit Pikrinsäure noch ein Gemenge ist, und habe sie daher vorläufig zurückgelegt, bis weitere Untersuchungen diese Differenzen aufgeklärt haben werden.

Glücklicher war ich mit einem anderen aus jener Masse gewonnenen Körper, welchen es mir aber weder durch Alkohol noch durch Aether, sondern nur durch Anwendung von Benzin als Lösungsmittel mit Pikrinsäure zu verbinden gelang. Als ich diesen Körper mit überschüssiger Pikrinsäure in kochendem Benzin löste, erhielt ich beim Erkalten tiefrubinrothe Krystalle von ungefähr 2 Linien Länge und $^1/_4$ Linie Durchmesser, welche jedoch sich nicht zu genauen Messungen eignete; mein verehrter College, Herr v. Kokscharoff, hat aber dennoch die Güte gehabt, einige Untersuchungen über die Krystallform anzustellen, und mir Folgendes Behufs der Publication darüber mitgetheilt.

„Die Krystalle sind rechtwinklige Prismen mit gerader Endfläche; das Prisma ist wahrscheinlich ein quadratisches, denn es findet sich fast an jedem Krystalle eine vertikale Fläche, welche zu der Fläche des Prisma unter einem Winkel von 160° 14′ geneigt ist, was nahezu die Neigung der Fläche des achtseitigen Prisma $\infty P2$ zu dem ersten quadratischen Prisma ist."

Alkohol sowohl als Aether wirken zersetzend auf diese Verbindung ein, indem sie die Pikrinsäure viel leichter als den Kohlenwasserstoff lösen und daher erstere ausziehen, letzteren aber grösstentheils ungelöst zurücklassen, so dass man, mit Alkohol wenigstens, die Pikrinsäure gänz-

lich ausziehen kann. Wasser entzieht schon bei gewöhnlicher Temperatur den Krystallen der Verbindung oberflächlich Pikrinsäure, was sowohl aus der gelblichen Farbe hervorgeht, welche es annimmt, als auch aus der weisslichen Schicht von Kohlenwasserstoff, welche sich in Folge dieses Verhaltens allmählich auf der Oberfläche der Krystalle bildet; bei erhöhter Temperatur ist diese Einwirkung viel bedeutender, erreicht aber ihre Grenze, sobald die Schicht von Kohlenwasserstoff undurchdringlich wird. Den Schmelzpunkt der Verbindung fand ich, als ich ihn im Oelbade in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre erhitzte, und mehrmals die Temperatur des Oelbades sowohl beim Schmelzen als auch beim Festwerden beobachtete, ungefähr bei + 170° C., während der des Kohlenwasserstoffs erst ungefähr bei + 210° C. liegt, eine Differenz, welche sich aus dem unter gleichen Verhältnissen von mir bei + 120—125° C. beobachteten Schmelzpunkte der Pikrinsäure erklärt.

Bei der Analyse habe ich zwar für die Bestimmung der Pikrinsäure und des Kohlenwasserstoffs nur annähernde Resultate erhalten, dagegen aber hat mir die Elementaranalyse sowohl der Verbindung als auch des Kohlenwasserstoffs allein so übereinstimmende und genaue Resultate gegeben, dass ich über die wahre Zusammensetzung beider nicht den geringsten Zweifel mehr haben kann. Folgendes sind die Resultate aller dieser Analysen.

I. 1,000 Grm. gaben durch Ausziehen mit Ammoniak und Sammeln des Kohlenwasserstoffs auf einem gewogenen Filter 0,440 Grm. oder 44,00 p. C. Kohlenwasserstoff, und durch Abdampfen der Flüssigkeit 0,602 Grm. pikrinsaures Ammoniak; diese entsprechen aber 0,560 Grm. oder 56,00 p. C. Pikrinsäure.

II. 1,438 Grm. auf dieselbe Weise behandelt gaben 0,625 Grm. oder 43,46 p. C. Kohlenwasserstoff und 0,873 Grm. pikrinsaures Ammoniak, welche 0,813 Grm. oder 56,54 p. C. Pikrinsäure entsprechen.

III. 0,329 Grm. des aus der Verbindung ausgeschiedenen und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigten Kohlenwasserstoffes gaben bei der Verbrennung nach der

in meiner Abhandlung über die Zusammensetzung der Harmalaalkaloide*) beschriebenen Methode 0,170 Grm. Wasser, welche 0,0188888 Grm. oder 5,74 p. C. Wasserstoff entsprechen. Es wurde ferner erhalten 1,132 Grm. Kohlensäure im Kaliapparate und 0,004 Grm. im Kalirohre, zusammen also 1,136 Grm. welche 0,3098212 Grm. oder 94,17 p. C. Kohlenstoff entsprechen.

IV. Von 0,420 Grm. desselben Präparates wurden auf gleiche Weise erhalten: 0,217 Grm. Wasser, welche 0,0241108 Grm. oder 5,74 p. C. Wasserstoff entsprechen; und Kohlensäure: im Kaliapparate 1,445 Grm. und im Kalirohre 0,005 Grm., zusammen also 1,450 Grm., welche 0,3954585 Grm. oder 94,15 p. C. Kohlenstoff entsprechen.

V. 0,882 Grm. der rothen Verbindung in ausgesuchten Krystallen gaben bei gleicher Behandlung 1,900 Grm. Kohlensäure im Kaliapparate und 0,006 Grm. im Kalirohre, zusammen also 1,906 Grm., welche 0,5198233 Grm. oder 58,94 p. C. Kohlenstoff entsprechen. Beim Abnehmen des Chlorcalciumrohres von der Verbrennungsröhre floss ein Tropfen des erhaltenen Wassers in letztere zurück, und da hierbei die Aussenseite des Korkes ein wenig benetzt wurde, so musste, als das Wasser in Dampf verwandelt und durch einen Gasstrom wieder in das Chlorcalciumrohr zurückgetrieben wurde, ein kleiner Verlust entstehen. Die ganze Menge des erhaltenen Wassers betrug 0,241 Grm., welche 0,0267776 Grm. oder 3,04 p. C. Wasserstoff entsprechen.

VI. Von 0,626 Grm. derselben Substanz wurden ohne allen Verlust erhalten 0,177 Grm. Wasser, welche 0,0196665 Grm. oder 3,14 p. C. Wasserstoff entsprechen; und ferner: Kohlensäure im Kaliapparate 1,347 Grm. und im Kalirohre 0,006 Grm., zusammen also 1,353 Grm., welche 0,3690036 Grm. oder 58,95 p. C. Kohlenstoff entsprechen.

Aus den Analysen V und VI ergiebt sich, dass der Kohlenwasserstoff nur nach der Formel $C_{28}H_{10}$ zusammengesetzt sein kann, wie die Vergleichung der gefundenen Zahlen mit den berechneten zeigt.

---

*) *Bull. phys.-math. XII, p. 17.* — Dies. Journ. LX, p. 359.

		In 100 Theilen. Berechnet.	Gefunden.
C_{12+28}	3000,00	58,97	58,94
H_{8+10}	162,50	3,19	3,14
N_3	525,18	10,32	
O_{44}	1400,00	27,52	
	5087,68	100,00	

Für die Formel des Kohlenwasserstoffs sind diese Zahlen unbedingt entscheidend; ohne sie könnte die Zusammensetzung desselben noch durch manche andere Formel ausgedrückt werden, wie z. B. durch $C_{24}H_9$, welche 94,12 p. C. Kohlenstoff und 5,88 p. C. Wasserstoff verlangt, oder durch $C_{30}H_{11}$, welche 94,24 p. C. Kohlenstoff und 5,76 Wasserstoff fordert. Allein in Verbindung mit Pikrinsäure würde erstere Formel 56,54 p. C. Kohlenstoff, letztere aber 60,00 p. C. verlangen: Zahlen, welche für den vollkommen untadelhaften Gang der Analysen viel zu sehr mit den erhaltenen differiren, als dass sie einige Wahrscheinlichkeit für sich hätten.

Die für den Kohlenwasserstoff erhaltenen Zahlen stimmen ihrerseits vollkommen mit den nach der Formel $C_{28}H_{10}$ berechneten, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

		In 100 Theilen. Berechnet.	Gefunden.
C_{28}	2100,00	94,38	94,16
H_{10}	125,00	5,62	5,74
	2225,00	100,00	99,90

Obgleich ich nun auf diese Weise die Zusammensetzung des in Rede stehenden Kohlenwasserstoffes mit Bestimmtheit ausgemittelt zu haben glaube, und dabei eine Formel erhalten habe, welche keiner der bis jetzt für derartige Körper aufgestellten entspricht, so wage ich es bei dem jetzigen Standpunkte unserer Kenntnisse über die ihm verwandten und nahestehenden Körper dennoch nicht, ihn schon jetzt mit einem Namen zu belegen. Seinen Eigenschaften zufolge stimmt er in vielem mit Laurent's *Pyren* überein, unterscheidet sich aber davon wesentlich sowohl in der Zusammensetzung als auch hauptsächlich durch seinen viel höheren Schmelzpunkt. Allein auch mit dem *Anthracen* besitzt er Aehnlichkeit, und nur ein sorg-

fältiges weiteres Studium aller dieser Körper, zu welchem ich die nicht unbedeutende Menge von Material, welche ich aus der obenerwähnten Masse noch zu gewinnen hoffe, bald zu benutzen gedenke, kann diese Verhältnisse aufklären.

Hier sei es mir erlaubt, noch auf einen Zusammenhang aufmerksam zu machen, in welchem der Kohlenwasserstoff $C_{28}H_{10}$ mit Benzin und Naphtalin gedacht werden kann. Betrachtet man nämlich die Formeln:

$$C_{12}H_6$$
$$C_{20}H_8$$
$$C_{28}H_{10}$$

so findet man, dass das Naphtalin sich vom Benzin durch einen Mehrgehalt von C_8H_2 unterscheidet, und dass, wenn man C_8H_2 der Formel des Naphtalins hinzufügt, man die des neuen Kohlenwasserstoffs erhält. Denkt man sich nun auch im Benzin den Kohlenwasserstoff C_8H_2 enthalten, so würde das Benzin durch die Formel $C_4H_4 + C_8H_2$ ausgedrückt werden können, das Naphtalin aber derselben Formel mit Verdoppelung, und der dritte Kohlenwasserstoff mit Verdreifachung des zweiten Gliedes entsprechen, wie es folgende Zusammenstellung zeigt:

$$C_4H_4 + C_8H_2 = C_{12}H_6.$$
$$C_4H_4 + 2(C_8H_2) = C_{20}H_8.$$
$$C_4H_4 + 3(C_8H_2) = C_{28}H_{10}.$$

Weit entfernt, diese Formeln für rationelle ausgeben zu wollen, glaubte ich doch diese Verhältnisse nicht unerwähnt lassen zu dürfen, da dergleichen Ansichten zu weiteren Schlüssen und Forschungen Veranlassung geben können.

LV.

Ueber die Produkte der Einwirkung der Salpetersäure auf die Phensäure*).

Von

J. Fritzsche.

(Bullet. de St. Pétersbourg. No. 371.)

Im Jahre 1839 habe ich (Dies. Journ. Bd. XVI, S. 507 eine kurze Notiz über einen flüchtigen, die Eigenschaften einer Säure besitzenden Körper veröffentlicht, welchen ich in sehr geringer Menge bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Indigo erhalten hatte. Spätere Bemühungen, diesen Körper in grösserer, zu einer Untersuchung hinreichender Menge zu erhalten, blieben fruchtlos, und ich war daher lange Zeit nicht im Stande, weitere Mittheilungen darüber zu machen. Im Jahre 1854 endlich bemerkte ich denselben charakteristischen Geruch, welcher mich zur Entdeckung jenes Körpers geführt hatte, auch bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Phensäure, fand dass dieser Geruch von derselben Substanz herrühre, und war nun bald so glücklich, eine sichere Methode zu ihrer Darstellung in beliebiger Menge auszumitteln. Aus der Analyse sowohl der freien Säure als auch des Silbersalzes erkannte ich, dass diese Säure identisch ist mit dem Körper, welchen Professor Hofmann im Jahre 1850 in der neunten Abtheilung seiner Beiträge zur Kenntniss der flüchtigen organischen Basen unter dem Namen *Nitrophenol* als Produkt der Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilin und von Salpetersäure auf Phenol kurz erwähnt (Dies. Journ. Bd. LIII, p. 385), dessen Zusammensetzung er durch die Formel $C_{12}\begin{Bmatrix}H_5\\NO_4\end{Bmatrix}O_2$ ausdrückt und

*) Ich werde mich in dieser Abhandlung vorzugsweise der in Gerhardt's *Traité de Chimie organique* angenommenen Nomenclatur bedienen.

dessen weiteres Studium er sich vorbehalten hatte*). Dieser Umstand hat mich nun zwar nicht von einer weiteren Verfolgung dieses Gegenstandes abgehalten, wohl aber veranlasst, zur Vermeidung aller Collisionen vor der Publication meiner Resultate Hofmann's weitere Mittheilungen abzuwarten. Nachdem nun jetzt Hofmann in Folge einer Besprechung bei der Versammlung der Naturforscher in Wien seine Resultate publicirt und mir die weitere Untersuchung dieses Capitels überlassen hat**), schreite ich zur Publication meiner Arbeit, welche ausser der *Nitrophensäure* noch eine andere, mit ihr sich gleichzeitig bildende neue Säure kennen lehren soll.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf die Phensäure ist schon im Jahre 1841 von Laurent studirt worden***), welcher fand, dass dieselbe äusserst heftig ist, und dass jeder Tropfen Salpetersäure, welchen man auf Phensäure fallen lässt, ein Zischen erzeugt, wie glühendes Eisen, welches in Wasser getaucht wird. Als Produkte dieser Einwirkung erhielt Laurent die schon lange vorher bekannte, aber erst durch die Entdeckung der Phensäure hinsichtlich ihrer Constitution richtig erkannte†) *Trinitrophensäure*, und die neue *Binitrophensäure*. Diesen beiden Substitutionsprodukten hat nun Hofmann das erste, bis dahin fehlende Glied, die (*Mono*) *Nitrophensäure* hinzugefügt, als welche sich auch ein von mir schon viel früher beobachtetes Produkt der Einwirkung der Salpetersäure auf Indigo ergeben hat. Diese drei Säuren sind aber die einzigen bis jetzt genau charakterisirten Produkte der Einwirkung der Salpetersäure auf die Phensäure. Zwar sagt Laurent in seiner ersten vorläufigen, an die Pariser Akademie gerichteten Notiz über die Phensäure, welche er

*) S. *Quart. Journ. of the Chem. Soc. III. p. 233.* Dort ist die betreffende Abhandlung nicht als 9., sondern als 8. Abhandlung bezeichnet.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. CIII, p. 347. 1857.

***) Ann. de Chim. et de Phys. III, p. 200. 1841.

†) *Ann.* de Chim. et de Phys. II, p. 132. 1841.

mals noch als Kreosot bezeichnet*), dass man daraus rch Salpetersäure nach und nach drei krystallisirte Säuren halte, und da er die flüchtige Nitrophensäure deshalb cht kennen konnte, weil er zur Darstellung der Nitro-örper nicht die reine Phensäure, sondern unmittelbar das e enthaltende, zwischen + 160—190° kochende Steinkoh-nöl anwendete, wahrscheinlich auch nur deshalb die üchtigen, bei dieser Einwirkung auftretenden Produkte nbeachtet liess, so muss ich annehmen, dass er damals chon die bereits oben erwähnte neue Säure gekannt habe, ass ihm aber, da alle weiteren Mittheilungen darüber ehlen, ihre Darstellung später nicht wieder gelungen sei. usser diesen Säuren erwähnt Runge**) eines aus der arbolsäure durch Salpetersäure entstehenden schwarzen arzes, so wie eines rothbraunen, in Natronlauge mit unkelgelbbrauner Farbe löslichen Körpers, und endlich ührt auch Hofmann***) an, dass bei der Einwirkung der alpetersäure auf eine Lösung der Phensäure in Wasser ie Flüssigkeit braun werde und Harz ausscheide.

Meinen Erfahrungen zufolge treten nun ausser allen den bereits angeführten Produkten bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Phensäure, wenigstens unter den sogleich näher anzugebenden Umständen, noch Cyanwasserstoff und Ammoniak auf; ausserdem aber ist es mir gelungen, aus dem harzartigen Körper zwei Säuren auszuziehen, von denen die eine krystallinisch und mit der Nitrophensäure gleich zusammengesetzt, aber nicht wie diese flüchtig ist, die andere aber eine amorphe, der Humussäure in ihren Eigenschaften sehr ähnliche Masse darstellt. Ich beginne mit der Nitrophensäure, über welche ich manches, die Untersuchungen von Hofmann ergänzendes mitzutheilen habe.

---

*) *Compt. rend. XI, p. 124. 1840.* Diese Notiz ist weder in die Annalen der Chemie und Pharmacie, noch in dieses Journal übergegangen.

**) Pogg. Ann. XXXII, p. 314. 1834.

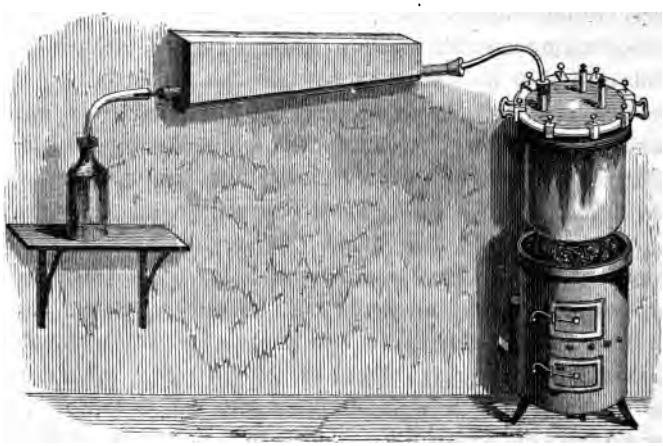
***) Ann. d. Chem. u. Pharm. CIII, p. 349. 1857.

I. Nitrophensäure.

Wasserstoffsalz (freie Säure). Die Darstellung dieser Säure gelingt sehr leicht und unfehlbar, wenn man 2 Th. krystallisirte oder wenigstens krystallisirt gewesene Phensäure in 100 Th. heissen Wassers löst, dieser heissen Auflösung 3 Th. rauchende Salpetersäure von 1,510 spec. Gew. (50° Baumé) hinzufügt und nun destillirt. Schon beim Eintragen der Salpetersäure findet eine reichliche Entwickelung rother Dämpfe statt, die farblose Lösung der Phensäure färbt sich braun, und wenn man die so entstandene Flüssigkeit nach der Uebersättigung mit Ammoniak der Destillation unterwirft, so erhält man als Destillat eine goldgelbe Lösung eines flüchtigen Ammoniaksalzes, aus welchem man durch Destillation mit etwas Schwefelsäure eine gelbe, ölartige, mit Alkalien rothe Salze bildende Säure erhält, welche ich für ein Gemenge von Phensäure mit Nitrophensäure zu halten geneigt bin. Erhitzt man jedoch jene braune Flüssigkeit bis zum Sieden, so findet eine viel energischere Einwirkung statt, es entwickeln sich eine kleine Weile lang stürmisch rothe Dämpfe, ein harzartiger halbflüssiger Körper scheidet sich aus und Tropfen von Nitrophensäure gehen mit den Wasserdämpfen über. Im Anfange der Destillation wird die harzartige Masse gewöhnlich von den in ihr eingeschlossenen Gasblasen auf der Oberfläche der Flüssigkeit erhalten, bald aber sinkt sie zu Boden, und dann giebt sie Veranlassung zu einem stossweisen und unregelmässigen Kochen der Flüssigkeit, wodurch die Operation in Glasgefässen sehr langwierig und unangenehm wird. Ich habe deshalb die Darstellung der Nitrophensäure in einem Platinagefässe vorgenommen, welches ich zu dieser und zu anderen derartigen Operationen für das chemische Laboratorium der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften habe anfertigen lassen, und dessen Beschreibung ich deshalb nicht für überflüssig halte, weil es seinem Zwecke vollkommen entspricht und mir ausgezeichnete Dienste leistet. Es besteht dies

Apparat aus einem cylindrischen kesselartigen Gefässe von ungefähr 9 Zoll Höhe und 8 Zoll Durchmesser, mit flachem Boden und fingerbreit umgelegtem flachen Rande, welches durch einen Deckel geschlossen und in ein Destillationsgefäss umgewandelt werden kann. Dieser ein wenig gewölbte Deckel hat nahe an seinem flachen Rande, welcher auf den des Kessels passt, eine ringsum gehende, rinnenförmige Vertiefung, welche die sich auf dem Deckel verdichtende Flüssigkeit verhindern soll, zu dem zwischen den beiden Rändern liegenden Pappringe zu gelangen; in ihn sind mit Gold drei kurze, gezogene Platinröhren eingelöthet, von denen die eine von $^7/_8$ Zoll im Durchmesser für das Dampfableitungsrohr, die zweite $^1/_2$ Zoll weite für ein Thermometer, und die dritte eben so weite zum Nachgiessen bestimmt ist. Zwei eiserne Ringe von der Breite des Kesselrandes, von denen der eine, mit zwei Handhaben versehene von unten über den Kessel gezogen, der andere aber auf den Rand des Deckels gelegt wird, werden durch 8 mit Schrauben versehene eiserne Klammern zusammengepresst, und so ein luftdichter Verschluss hervorgebracht. So vorbereitet wird der Kessel in einen eisernen in der Mauer befestigten Ring eingehängt und durch Holzkohlen mittelst eines Ofens geheizt, welcher auf einem in der Mauer befestigten Zapfen beweglich ist, und dadurch vom Kessel mit Leichtigkeit beliebig entfernt werden kann. Als Kühlvorrichtung bediene ich mich eines gezogenen Platinrohrs von ungefähr 6 Fuss Länge und $^1/_2$ Zoll Durchmesser, welches mit seinem oberen umgebogenen Ende mittelst eines Korkes in das weite Rohr im Deckel eingesetzt wird, und dessen gerader Theil in einer Länge von 3 Fuss durch ein kupfernes, muldenartiges, auf zwei in der Mauer befestigten Hacken hängendes Gefäss von beiläufig 6 Zoll Breite geht, in welchem das Kühlwasser durch Eis kalt gehalten wird, wobei mir allerdings unsere vortrefflichen, in jedem Hause befindlichen Eiskeller sehr zu statten kommen. Endlich ist noch in der Mauer ein Klapptisch für den Recipienten befestigt, zu welchen ich gewöhnliche Medicingläser benutzte, welche durch ein auf das Kühlrohr gestecktes gläsernes Knie mit diesem verbunden werden.

Die hier beigefügte Zeichnung giebt ein Bild des ganzen Apparates, in welchem ich bis drei Unzen Phensäure auf



einmal behandelt, und im Verlaufe einer Stunde mit Leichtigkeit 3 bis 4 Pfund Flüssigkeit abdestillirt habe.

Bei der auf diese Weise ausgeführten Operation geht zuerst ziemlich viel Nitrophensäure als ölartige Tropfen über, welche bei ganz kalt gehaltenem Kühlrohre theilweise darin erstarren und sich festsetzen, weshalb ich gewöhnlich erst in der zweiten Hälfte der Destillation stark zu kühlen angefangen habe. Im Verlaufe der Operation gehen endlich keine Tropfen von Nitrophensäure mehr über, sondern eine mehr oder weniger gesättigte wässerige Lösung derselben, aus deren ersten Portionen wenigstens sich beim Erkalten bis zu 0^0 krystallinische Nadeln der Säure abscheiden.*) Aus der von der Säure abfiltrirten

*) Diese durch Erkalten abgeschiedenen Nadeln sind stets rein, während die in Tropfen übergegangene Säure oft eine fremdartige, orangegelbe Färbung zeigt; wenn man nach dem Abfiltriren der Flüssigkeit von der durch Erkälten festgewordenen orangegelben Säure das dieselbe enthaltende Filter zwischen Fliesspapier legt, so zieht sich beim Trocknen ein ölartiger orangefarbener Körper in das Filter ein, und die Nitrophensäure bleibt ziemlich rein mit ihrer charakteristischen hellgelben Farbe zurück.

Flüssigkeit kann man, auch wenn sie durch Erkalten nichts mehr absetzt, durch Destillation noch Nitrophensäure abscheiden, welche anfangs in Tropfen, dann aber als wässerige Lösung übergeht; meine ganze Ausbeute an dieser Säure betrug gewöhnlich gegen 20 p. C. von dem Gewichte der angewendeten Phensäure.

Wendet man ein geringeres Verhältniss von Salpetersäure zur Phensäure an, als das oben angeführte, so erhält man keine oder nur wenig feste Nitrophensäure, sondern vorzugsweise das schon obenerwähnte gelbe, auch bei 0° flüssig bleibende, ölartige Produkt, welches noch näher zu untersuchen ist. Ein grösseres Verhältniss von Salpetersäure hat bis auf einen gewissen Punkt keinen nachtheiligen Einfluss auf die Bildung der flüchtigen Nitrophensäure, allein im Rückstande erhält man dann neben der humusartigen Säure verhältnissmässig weniger von der neuen Säure, sondern vorzugsweise *Binitrophensäure*. *Trinitrophensäure* bedarf zu ihrer Bildung eines viel grösseren Ueberschusses von Salpetersäure, und ich habe sie bis jetzt aus den Produkten der Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Phensäure niemals abscheiden, sondern höchstens auf ihr Vorhandensein aus dem bitteren Geschmacke schliessen können.

Die bei dem oben beschriebenen Verfahren mit der Nitrophensäure zugleich übergehende wässerige Flüssigkeit enthält als Nebenprodukt Cyanwasserstoff, nach welchem sie stark riecht, und von dessen Gegenwart ich mich noch weiter durch Niederschlagen mit Silbersalzen und Behandeln des Niederschlages mit Schwefelsäure überzeugt habe. Diese Flüssigkeit enthält ferner eine oder mehrere Oxydationsstufen des Stickstoffs, und beim Stehen sieht man in ihr eine langsame Entwicklung von einzelnen Gasblasen vor sich gehen, über deren Natur ich noch keine weitere Untersuchung angestellt habe. Setzt man die Destillation sehr lange fort, so sieht man endlich, namentlich bei etwas grösserem Verhältnisse von Salpetersäure wieder ein krystallinisches Produkt im Destillate auftreten, dieses ist aber nicht *Nitrophensäure*, sondern *Binitrophensäure*, welche sich aus concentrirten Lösungen in geringer Menge

mit den Wasserdämpfen verflüchtigt; kleine Mengen dieser Säuren erhält man auch gewöhnlich als Rückstand, wenn man die Flüssigkeit, aus welcher man die Nitrophensäure durch Filtriren und nachheriges Destilliren abgeschieden hat, bei gelinder Wärme verdampft.

Der Rückstand im Destillationsgefässe, welcher aus zwei Theilen, einer rothgelben Flüssigkeit und der obenerwähnten harzartigen Masse besteht, wird bei der Beschreibung der in ihm enthaltenen neuen Säure ausführlich abgehandelt werden, hier will ich nur anführen, dass die Flüssigkeit beim Uebersättigen mit Aetzalkalien reichlich Ammoniak entwickelt. Da die Phensäure keinen Stickstoff enthält, so können dieses Ammoniak sowohl, als auch der im Destillate enthaltene Cyanwasserstoff, ihren Stickstoff nur aus der Salpetersäure entnommen haben, und einem complicirten Zersetzungsprocesse ihre Entstehung verdanken.

Die auf die obenangegebene Weise erhaltene rohe Nitrophensäure kann man auf verschiedene Weise reinigen. Entweder unterwirft man sie, nach dem Abfiltriren von der cyanwasserstoffhaltigen Flüssigkeit, einer nochmaligen Destillation mit Wasser, wobei sie viel reiner übergeht*) und namentlich die warm übergehende, von der ausgeschiedenen Säure abfiltrirte Flüssigkeit durch Abkühlen bis 0° eine ganz reine Säure in hellgelben Nadeln absetzt; oder man lässt die von der wässerigen Flüssigkeit durch Filtriren getrennte Säure auf dem Filter trocknen, wobei das flüssige Produkt sich grossentheils in das Papier einzieht, und krystallisirt sie nun aus Alkohol um. In diesem ist sie in der Wärme sehr viel leichter löslich als bei der gewöhnlichen Temperatur, und eine bei etwas erhöhter Temperatur gesättigte Lösung setzt beim

*) Die dabei zurückbleibende Flüssigkeit enthält einen noch näher zu untersuchenden orangefarbenen Körper, welcher sich daraus beim Erkalten und freiwilligen Verdampfen in ölartigen, allmählich zu Krystallnadeln erstarrenden Tröpfchen ausscheidet. Bei zu lange fortgesetzter Destillation geht er theilweise wieder mit über.

Erkalten nadelförmige Krystalle ab; löst man diese in Aether und lässt die Lösung in einem engen und hohen Cylinder freiwillig verdampfen, so erhält man zolllange und grössere Prismen, welche jedoch nur selten einzelne Individuen darstellen, sondern gewöhnlich aus einer Menge auf eine solche Weise verwachsener Krystalle bestehen, dass man ihre Form nicht bestimmen kann.

Obgleich die Nitrophensäure in ihren hauptsächlichsten Eigenschaften bereits von Hofmann beschrieben worden ist, so halte ich es doch nicht für überflüssig, hier eine vollständige Charakteristik derselben zn geben.

Die Nitrophensäure ist ein krystallinischer Körper von hellgelber, ein wenig in's Grünliche spielender Farbe, aromatischem, an gebrannten Zucker erinnerndem Geruche und süssem, aromatischen Geschmacke. Bei + 45° C. bildet sie ein gelbes, durchsichtiges Oel und erstarrt bei dieser Temperatur wieder zu einer krystallinischen Masse. Dieser Schmelzpunkt liegt etwas höher als der von Hofmann angegebene (42°), und der Erstarrungspunkt differirt sogar um 19°, was ich mir nur durch die Annahme erklären kann, dass Hofmann ein nicht ganz reines, eine Beimengung von der obenerwähnten ölartigen Säure enthaltendes Präparat zu seinen Schmelzversuchen angewendet habe. Meine Versuche sind mit ganz reiner, aus Aether krystallisirter Säure, und zwar mit einer Menge von 15 Grm., und mit einem Thermometer von Greiner jun. in Berlin ausgestellt worden, und haben übereinstimmende Resultate gegeben, gleichviel ob ich die Säure für sich oder unter Wasser schmolz. Den Kochpunkt der Säure fand ich mit demselben Thermometer bei + 214° C., also ganz nahe übereinstimmend mit dem von Hofmann gefundenen (216°.)

In Wasser ist die Nitrophensäure bei der gewöhnlichen Temperatur nur sehr wenig löslich, giebt aber beim Schütteln selbst mit vollkommen von Ammoniak freiem Wasser eine deutlich gelbe Lösung, welche einen süsslich aromatischen Geschmack besitzt und blaues Lakmuspapier deutlich röthet. Bei erhöhter Temperatur nimmt ihre Löslichkeit bedeutend zu, und schon aus einer beim Schmelz-

punkte der Säure gesättigten Lösung scheiden sich beim Erkalten bis zu 0° feine, nadelförmige Krystalle aus; eine bei noch höherer Temperatur gesättigte Lösung trübt sich beim Erkalten zuerst durch Ausscheidung kleiner Tröpfchen flüssiger Säure, später aber bilden sich darin lange Krystallnadeln.

In Alkohol ist die Nitrophensäure schon bei der gewöhnlichen Temperatur leicht löslich, sehr viel leichter aber bei erhöhter Temperatur, und eine in Siedhitze gesättigte Lösung erstarrt nach dem Erkalten gänzlich zu einer aus Krystallnadeln bestehenden Masse, welche die Mutterlauge wie ein Schwamm aufgesaugt enthält. Aus verdünnteren Lösungen schiesst die Säure in langen, glänzenden Nadeln an, aber messbare Krystalle konnte ich aus alkoholischen Lösungen nicht erhalten.

In Aether ist die Nitrophensäure bei der gewöhnlichen Temperatur sehr viel leichter löslich als in Alkohol und in erhöhter Temperatur nimmt diese Löslichkeit noch bedeutend zu. Aehnlich verhalten sich Benzin und Schwefelkohlenstoff.

Ueber die Krystallform der Nitrophensäure wird mein verehrter College Hr. v. Kokscharow, welcher auf meine Bitte einige messbare Krystalle zu untersuchen die Güte gehabt hat, später Mittheilungen machen.

Bei der Analyse*) erhielt ich folgende Resultate: 0,653 Grm. aus Aether krystallisirter und dann geschmolzener Säure gaben bei der Verbrennung im Platinschiffchen: Kohlensäure 1,226 Grm. im Kaliapparate und 0,016 Grm. im Kalirohre, also im Ganzen 1,242 Grm., welche 0,3387306 Grm. oder 51,87 p. C. Kohlenstoff entsprechen; und Wasser 0,215 Grm., welche 0,0238886 Grm. oder 3,66 p. C. Wasserstoff entsprechen. Bei so gut mit der Berechnung sowohl als auch mit den von Hofmann erhaltenen Resultaten übereinstimmenden Zahlen habe ich sowohl weitere Analysen als auch die Bestimmung des Stickstoffs als überflüssig unterlassen.

*) 1854 ausgeführt.

		In 100 Theilen Berechnet.	Gefunden.
C_{12}	900,00	51,80	51,87
H_5	62,50	3,60	3,66
N	175,06	10,07	
O_8	600,00	34,53	
	1737,56	100,00	

Durch Vereinigung mit den Basen bildet die Nitrophensäure Verbindungen, deren Farbe entweder prächtig scharlachroth oder orangefarben ist; mehreren Salzen kommen beide Farben zu, dann aber unterscheiden sich die verschieden farbigen Salze durch den Wassergehalt. Die Verwandtschaft der Nitrophensäure zu den Basen ist geringer als die der Kohlensäure, denn ich fand, dass sie nur in besonderen Fällen Kohlensäure auszutreiben vermag, und dass im Gegentheile, aus den Lösungen des Baryum-, Strontium- und Calciumsalzes wenigstens, beim Stehen an der Luft aus vollkommen neutralen Lösungen kleine Mengen kohlensaurer Salze sich ausscheiden. Hofmann führt an, dass, wenn man Nitrophenol mit Kali, Natron oder Ammoniak übergiesst, dasselbe sogleich in krystallinische Verbindungen von prächtig scharlachrother Farbe umgewandelt werde, dies kann ich aber hinsichtlich der Farbe nur für das Natron bestätigen, denn durch einen Ueberschuss der Base ausgeschieden erhielt ich das Kaliumsalz jederzeit orangefarben, und das Ammoniaksalz konnte ich immer nur von einer diesem Kaliumsalze gleichen Orangefarbe erhalten. Schon in meiner vorläufigen Notiz habe ich erwähnt, dass das Kaliumsalz in einer dünnen, durch Verdampfen der Lösung auf einer Glasplatte erhaltenen Schicht einen Dichroismus zeigt, indem dasselbe nur bei durchfallendem Lichte orangefarben, bei auffallendem aber blaugrün (es muss eher goldgrün genannt werden) erscheint; jetzt kann ich hinzufügen, dass dieser Dichroismus nur gewissen Flächen zukommt, und dass auch das Natriumsalz dieselbe Erscheinung, nur in geringerem Grade zeigt.

Ammoniumsalz. Wenn man Nitrophensäure mit Hilfe von Wärme in Ammoniakflüssigkeit auflöst, so erstarrt diese Lösung beim Erkalten zu einer blättrigen Krystallmasse von orangelber Farbe, und es scheidet sich sogar

aus einer neutralen Auflösung, welche nur 10 p. C. des Salzes enthält, beim Erkalten viel davon aus. Durch Pressen zwischen Fliesspapier kann man das Salz in ziemlich trocknem Zustande erhalten, allein beim Liegen an der Luft fängt es, namentlich in feuchtem Zustande, augenblicklich an, Ammoniak abzugeben, und sich mit einer Rinde von Krystallen der Säure zu überziehen; allmählich entweicht alles Ammoniak vollkommen und deshalb ist diese Methode zur Darstellung der Verbindung nicht zu empfehlen. Besser gelingt es, dieses Salz in trocknem Zustande zu erhalten, wenn man in eine Lösung von Nitrophensäure in wasserfreiem Aether trocknes Ammoniakgas leitet, wobei sich das Salz in blättrigen Krystallen ausscheidet, welche man durch Filtriren, Abwaschen mit Aether und schnelles Pressen zwischen Fliesspapier als zusammengebackene, trockne, krystallinische Masse erhält. Zwei Portionen eines solchen Salzes haben sich bei mir jetzt schon länger als ein Jahr beim Aufbewahren in mit gut eingeriebenen Glasstöpseln versehenen Glasgefässen unverändert erhalten, und nur eine derselben zeigt auf ihrer Oberfläche und an den Wänden des Gefässes einige wenige, aber sehr kleine Gruppen von Krystallen der Säure.

Kaliumsalz. Man erhält dieses Salz, wenn man in einer Lösung von Aetzkali in 90procentigem Alkohol Nitrophensäure in Ueberschusse auflöst; bei gehöriger Concentration der Flüssigkeit krystallisirt daraus beim Erkalten das Salz in flachen Nadeln von orangerother Farbe. Beim Erhitzen bis zu + 120 bis 130° C. nimmt dieses Salz unter Wasserverlust eine tiefrothe Farbe an, welche es auch nach dem Erkalten eine Zeitlang behält, bis sie durch Anziehen von Wasser allmählich wieder in die orangerothe übergeht. Bei der Analyse gab dieses Salz folgende Resultate: 0,491 Grm. des orangerothen Salzes verloren beim Erhitzen bis + 120° C. 0,023 Grm. oder 4,68 p. C. Wasser; 0,214 Grm. dieses getrockneten Salzes gaben beim Behandeln mit Salzsäure 0,090 Grm. Chlorkalium, welche 0,0472203 Grm. oder 22,07 p. C. Kalium entsprechen. Demzufolge ist das getrocknete Salz wasserfrei, und das orangerothe enthält 1 Aequivalent Wasser.

			In 100 Theilen	
			Berechn.	Gefund.
1 Aeq.	Nitrophensäure — H =	1725,06	77,90	
1 „	Kalium	489,30	22,10	22,07
		2214,36	100,00	
1 Aeq.	Kaliumsalz	2214,36	95,165	
1 „	Wasser	112,50	4,835	4,68
1 Aeq.	wasserhaltiges Salz	2326,86	100,000	

Zur Darstellung dieses Salzes kann man sich auch der von Hofmann für das Natriumsalz angegebenen Methode bedienen, indem man die Säure zuerst mit Hilfe von etwas Aetzkali in Wasser löst, dann dieser Lösung einen grossen Ueberschuss von Aetzkali zusetzt, wodurch das Salz grösstentheils in feinen, orangefarbenen Nadeln gefällt wird, und nun durch einen mit grob gestossenem Glase halb angefüllten Trichter filtrirt, auf welchem das Salz zurückbleibt. Legt man dieses nun auf einen porösen Körper, z. B. einen Ziegelstein, so wird die noch zwischen den Krystallen befindliche Mutterlauge grösstentheils von ihm eingesogen, der Rest des den Krystallen noch anhängenden Aetzkalis zieht Kohlensäure an der Luft an, und durch Ausziehen der trocknen Masse mit 90procentigem Alkohol erhält man eine Lösung des Kaliumsalzes, welche entweder beim Erkalten oder beim Verdampfen des Alkohols ein reines Präparat liefert.

Natriumsalz. Auf die Bereitung dieses in Wasser sehr leicht löslichen Salzes ist alles das anwendbar, was ich vom Kaliumsalze angeführt habe; gleich dem Kaliumsalze wird es aus seiner wässerigen Lösung durch überschüssiges Aetznatron niedergeschlagen, allein nicht wie dieses in orangefarbenen, sondern in scharlachrothen Nadeln. Beim Umkrystallisiren aus 90procentigem Alkohol erhielt ich es in scharlachrothen, sehr dünnen, blattartigen Krystallen, welche beim Erhitzen bis + 120° keinen Verlust erlitten. Da dieses Salz jedenfalls dasselbe ist, dessen Analyse Hofmann mitgetheilt hat, so habe ich die Wiederholung derselben für überflüssig gehalten. Ein orangefarbenes Salz darzustellen, ist mir nicht gelungen.

Baryumsalz. Ich habe dieses Salz dargestellt, indem ich eine wässrige Lösung von Aetzbaryt mit einem Ueber-

schusse von Nitrophensäure in einem Destillationsgefässe so lange kochte, bis alle überschüssige Säure entwichen war und nun filtrirte; beim Erkalten der Flüssigkeit setzten sich daraus prachtvoll scharlachrothe, tafelförmige Krystalle ab, und beim allmählichen freiwilligen Verdampfen der Mutterlauge wurden noch eben solche Krystalle erhalten, deren krystallographische Beschreibung Hr. v. Kokscharow später ebenfalls mittheilen wird. In erhöhter Temperatur erleiden diese Krystalle keinen Verlust und keine Veränderung in ihrem Aussehen; die Analyse hat gezeigt, dass sie das wasserfreie Salz sind, denn 0,488 Grm. davon gaben durch Behandeln mit Salzsäure 0,245 Grm. wasserfreies Chlorbaryum, welche 0,1614623 Grm. oder 33,09 p. C. Baryum entsprechen.

		In 100 Theilen	
		Berechn.	Gefund.
1 Aeq. Nitrophensäure — H =	1725,06	66,82	
1 „ Baryum	856,77	33,18	33,09
	2581,83	100,00	

Strontiumsalz. Verfährt man bei der Darstellung dieses Salzes ganz auf die beim Baryumsalze angegebene Weise, so erhält man beim Erkalten der Flüssigkeit orangefarbene, blättrige Krystalle. Beim Verdampfen der Mutterlauge schossen neben orangefarbenen auch scharlachrothe Krystalle von anderer Form an, diese aber erwiesen sich bei der Untersuchung als Krystalle des Baryumsalzes, von einer Verunreinigung des angewendeten Aetzstrontians mit Aetzbaryt herrührend. Auf gleiche Weise erhielt ich aus den letzten Portionen der Mutterlauge des Baryumsalzes orangefarbene Krystalle, welche sich als Strontiumsalz erwiesen.

Bei der Analyse verloren 0,433 Grm. des orangefarbenen, lufttrockenen Strontiumsalzes beim Erhitzen bis + 130° C. 0,057 Grm. oder 13,16 p. C. Wasser; und 0,219 Grm. des bei + 130° C. getrockneten Salzes gaben bei der Behandlung mit Schwefelsäure 0,109 Grm. schwefelsauren Strontian, welche 0,051894 Grm. oder 23,7 p. C. entsprechen. Demzufolge ist das bei + 130° getrocknete Salz wasserfrei, und das nicht getrocknete enthält 3 Aequivalente Krystallwasser.

			In 100 Theilen Berechn.	Gefund.
1 Aeq.	Nitrophensäure — H	= 1725,06	75,96	
1 „	Strontium	545,93	24,04	23,70
		2270,99		
1 Aeq.	Strontiumsalz .	2270,99	87,06	
3 „	Wasser	337,50	12,94	13,16
		2608,49	100,00	

Calciumsalz. Aus einer auf gleiche Weise wie beim Baryumsalze dargestellten Lösung setzten sich beim Erkalten nadelförmige Krystalle von orangelber Farbe ab, und ein gleiches Salz erhält man auch, wenn man trocknen Aetzkalk und Nitrophensäure mit Alkohol kocht, filtrirt und erkalten lässt. Aus der wässrigen, von den orangefarbenen Krystallnadeln abfiltrirten Flüssigkeit setzten sich beim freiwilligen Verdampfen nach einiger Zeit grössere Krystalle ab, welche aus zusammengruppirten Tafeln bestanden und dunkler von Farbe erschienen. Die Analyse hat ergeben, dass die orangefarbenen Nadeln ein Aequivalent, das tafelförmige Salz aber 4 Aeq. Wasser enthält, und dass beide Salze durch Erhitzen unter Umwandlung ihrer orangegelben Farbe in eine rothe wasserfrei werden. **0,243** Grm. des lufttrocknen, nadelförmigen Salzes verloren beim Erhitzen bis + 130° C. **0,014** Grm. oder **5,75** p. C. Wasser. **0,264** Grm. dieses trocknen Salzes gaben bei der Behandlung mit Schwefelsäure **0,113** Grm. Gyps, welche **0,033365** Grm. oder **12,64** p. C. Calcium entsprechen, und es gaben ferner **0,200** Grm. des tafelförmigen Salzes beim Erhitzen bis + 130° C., wobei es undurchsichtig wurde, **0,038** Grm. oder **19,0** p. C. Wasser ab.

			In 100 Theilen Berechn.	Gefund.
1 Aeq.	Nitrophensäure — H	= 1725,06	87,27	
1 „	Calcium	251,65	12,73	12,64
		1976,71	100,00	
1 Aeq.	Calciumsalz	1976,71	94,61	94,25
1 „	Wasser	112,50	5,39	5,75
		2089,21	100,00	100,00
1 Aeq.	Calciumsalz	1976,71	81,46	81,00
4 „	Wasser	450,00	18,54	19,00
		2426,71	100,00	100,00

Magnesiumsalz. Aetzmagnesia giebt beim Kochen mit Nitrophensäure eine rothe Lösung, aus welcher man durch

Eindampfen ein nadelförmig krystallisirtes Produkt erhalten kann, welches in Alkohol etwas löslich ist, und aus dieser Lösung in Krystallen erhalten werden kann. *Magnesia alba* giebt beim Kochen mit Nitrophensäure einen Theil ihrer Kohlensäure ab, allein auch bei einem grossen Ueberschusse von Säure blieb ein grosser Theil der Magnesia ungelöst, und es scheint mir demnach nicht unwahrscheinlich, dass man mit Hilfe der Nitrophensäure oder anderer schwacher Säuren die *Magnesia alba* in zwei Verbindungen zerlegen könne.

Zinksalz. Die Lösungen der Salze der Nitrophensäure bringen zwar in einer concentrirten Lösung von essigsaurem Zink einen gelben Niederschlag hervor, allein bald findet eine Ausscheidung freier Säure in Krystallen statt, und desshalb ist diese Methode nicht geeignet zur Darstellung des Salzes. Als ich aus salpetersaurem Zink durch Natron frischgefälltes und gut ausgewaschenes Zinkoxydhydrat mit überschüssiger Nitrophensäure kochte, erhielt ich eine gelbe Lösung und einen citronengelben, pulverförmigen Niederschlag. Die Lösung trübte sich beim Erkalten durch Ausscheidung freier Säure in kleinen Tropfen, welche später in Krystallnadeln sich umwandelten, und beim Verdampfen der Flüssigkeit verflüchtigte die Säure sich vollständig; der pulverförmige Niederschlag enthielt zwar etwas Nitrophensäure und verdankte ihr wahrscheinlich seine Farbe, allein er hinterliess beim Glühen mehr als 95 p. C. Zinkoxyd, und war also nicht das gewünschte Salz. Als ich einer Lösung von Zinkoxydhydrat in concentrirter Aetzammoniakflüssigkeit einen Ueberschuss einer concentrirten Lösung von Nitrophensäure in Aetzammoniak hinzusetzte, so schieden sich aus dieser Flüssigkeit beim allmählichen Verdunsten des Ammoniaks krystallinische Krusten ab; in diesen waren durch die Loupe zweierlei Krystallisationen zu erkennen, durchsichtige orangegelbe Prismen, nnd undurchsichtige kugelförmige Bildungen von hellerer Farbe, da es mir aber nicht gelang, eine dieser beiden Verbindungen in reinem Zustande zu erhalten, so habe ich auch keine Analyse davon angestellt.

Kupfersalz. Lösungen nitrophensaurer Salze bringen in einer Lösung von essigsaurem Kupfer einen gelben Niederschlag hervor, allein auch hier findet, wie beim Zinksalze, bald eine Ausscheidung krystallinischer Säure statt; durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak entsteht aber in dieser Flüssigkeit ein bleibender, gallertartiger Niederschlag von orangegelber Farbe. Erhitzt man ferner Kupferoxydhydrat durch Fällen von essigsaurem Kupfer mit einem geringen Ueberschusse von Ammoniak bereitet, mit Nitrophensäure und Wasser, so erhält man ebenfalls einen orangegelben, flockigen Niederschlag; dieser löste sich in Aetzammoniak zu einer grünen Flüssigkeit, welche bei allmählichem Verdunsten des Ammoniaks ein krystallinisches Produkt von dunkelschwarzgrüner Farbe absetzte, das ich aber noch weniger zur Untersuchung geeignet fand, als die auf ähnliche Weise erhaltene Zinkverbindung.

Bleisalz. In einer Lösung von salpetersaurem Blei bringen Lösungen nitrophensaurer Salze einen orangefarbenen Niederschlag hervor; dieser zerfällt aber bei einem Ueberschusse des Bleisalzes fast augenblicklich in Krystallnadeln von Nitrophensäure und mikroskopische Krystalle von basisch-salpetersaurem Blei, und nur bei Anwendung eines grossen Ueberschusses des nitrophensauren Salzes erhält man einen beständig orangerothen Niederschlag, ohne dass freie Säure sich abscheidet. In Lösungen von essigsaurem Blei, sowohl neutralem als basischem, entstehen stets bleibende orangerothe, flockige Niederschläge, welche keine Spur einer krystallinischen Struktur zeigen, und beim Erhitzen in der Flüssigkeit zu einem scharlachrothen, ölartigen, beim Erkalten wieder festwerdenden Körper schmelzen.

Silbersalz. Lösungen nitrophensaurer Salze geben mit einer Lösung von salpetersaurem Silber einen tieforangerothen Niederschlag, welcher bei concentrirteren Lösungen dem unbewaffneten Auge allerdings einigermassen gelatinartig erscheint, wie Hofmann ihn beschreibt, allein bei der Betrachtung durch das Mikroskop jederzeit eine krystallinische Struktur zeigt, und gewöhnlich zuerst aus Nadeln besteht. Als ich eine 7 p. C. krystallisirtes salpe-

tersaures Silber enthaltende Lösung mit einem gleichen Volumen einer, eine äquivalente Menge nitrophensaures Ammoniak enthaltenden, durch Auflösen der Säure in der kleinstmöglichen Menge Aetzammoniak dargestellten Flüssigkeit mischte, gestand diese Mischung fast vollkommen zu einem Brei von mikroskopischen Krystallnadeln. Diese zeigten aber keine grosse Beständigkeit, denn nachdem sie ungefähr eine Stunde lang mit der Mutterlauge in Berührung gewesen waren, hatten sie sich vollständig in ein aus gut ausgebildeten, viel kürzeren und dickeren, aber immer noch mikroskopischen prismatischen Krystallen bestehendes Pulver umgewandelt, welches zu Boden gesunken war, einen viel geringeren Raum einnahm als vorher die Nadeln, und auch heller von Farbe erschien. Flüssigkeiten, welche nur ungefähr $1^1/_2$ p. C. der Salze enthielten, gaben nicht augenblicklich einen Niederschlag, sondern erst nach einer Weile bildeten sich darin in reichlicher Menge lange, haarförmige Nadeln, welche sich beim Stehen gleichfalls in das eben beschriebene Krystallpulver umwandelten; beim Mischen dieser Flüssigkeiten fand aber im ersten Augenblicke durch Ausscheidung von freier Nitrophensäure eine Trübung statt, und später bildeten sich mit den Nadeln des Silbersalzes Nadeln der Säure, welche jedoch während der Umwandlung der Krystalle des Silbersalzes wieder verschwanden. Als ich dieser verdünnten, von dem Krystallpulver abfiltrirten Mutterlauge noch halb so viel Silbersalz und Lösung der Nitrophensäure zusetzte, als sie früher enthalten hatte, wobei ihr Volumen um 20 p. C. vermehrt wurde, so entstand ebenfalls Trübung und Ausscheidung von beiderlei Nadeln, aber die des Silbersalzes metamorphosirten sich, ohne dass die der Säure verschwanden. Bei Anwendung einer mehr Ammoniak enthaltenden Lösung der Nitrophensäure zu diesen Fällungen erhielt ich keine Ausscheidung von freier Säure mehr, und das nadelförmige Silbersalz schied sich bei gleicher Verdünnung der Lösungen viel langsamer in viel grössern, flachen Nadeln aus, welche auch in viel grössere Prismen sich umwandelten. Dabei konnte ich einmal, als die Umwandlung nicht vollständig erfolgt

war, aus den rückständigen Resten dieser Nadeln auf die Art und Weise schliessen, wie diese Umwandlung vor sich gegangen war. Die flachen Nadeln erscheinen, wie mir eine 300malige Vergrösserung deutlich zeigte, zuerst nur auf ihrer Oberfläche wie angefressen, später aber sind sie gleichsam leiterartig durchbrochen; die beiden Seitenränder bilden nämlich noch vollkommen zusammenhängende Leisten, werden aber nur durch Querbalken von höchst unregelmässiger Form und verschiedenartiger Gestaltung zusammengehalten, zwischen denen an den Leisten ihnen ähnliche und durch Zerfressen aus ihnen entstandene Hervorragungen zackenartig in die Mitte hineinragen. Noch später sind auch die Querbalken zerfressen und die beiden ausgezackten Seitenleisten von einander getrennt, wobei die Zacken zuweilen von geraden Linien begränzt sind; es findet also bei dem Uebergange der einen Form in die andere jedenfalls eine allmähliche Auflösung und Wiederausscheidung an einem anderen Orte statt, es mag aber auch die Umwandlung die in der Auflösung begriffenen Nadeln gleichsam überraschen können, so dass ihre Reste an ihrer ursprünglichen Stelle mit Beibehaltung ihrer äusseren Form sich umwandeln, und was die grössere Beständigkeit der Seitenleisten betrifft, so sind vielleicht die Nadeln hohl, und also diese Leisten dicker.

Bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von salpetersaurem Silber sah ich die Nadeln nur sehr langsam und nur zum kleinen Theile in Prismen sich umwandeln, welche dann oft an den Nadeln festsassen, und eben so fand ich, dass schon ein Zusatz von nur 3 p. C. Salpeter nicht nur die Bildung der Nadeln, sondern auch ihre Metamorphose verlangsamt.

Bei Anwendung des Kaliumsalzes oder anderer Metallsalze zu diesen Fällungen beobachtete ich niemals eine Ausscheidung freier Säure, allein es entstehen dabei anfangs ebenfalls Nadeln des Silbersalzes, deren Umwandlung in verdünnten Lösungen in ähnlicher Weise, aber vielleicht langsamer, vor sich geht wie beim Ammoniumsalze; aus 6 p. C. haltigen Lösungen erhielt ich aber einen Nieder-

schlag von kurzen, sehr feinen Nadeln, welche sich lange Zeit vollkommen unverändert in der Flüssigkeit erhielten. Als ich dieser in der Meinung, dass vielleicht die Gegenwart von Ammoniumsalzen die Umwandlung hervorrufen werde, einige Krystalle von salpetersaurem Ammoniak hinzusetzte, war ich erstaunt, augenblicklich eine vollständige Zersetzung des Silbersalzes und Umwandlung desselben in Nitrophensäurenadeln eintreten zu sehen; schwefelsaures Ammoniak bringt dieselbe Wirkung hervor, und sowohl die oben angeführten Umwandlungsreste als auch grössere Krystalle werden allmählich in Agglomerate von Säurekrystallen entweder in ihrer ganzen Masse oder doch wenigstens auf ihrer Oberfläche umgewandelt.

Aus meinen sehr zahlreichen Versuchen über alle diese Verhältnisse hat sich als Resultat für die Darstellung des Silbersalzes folgende Vorschrift als sicher zum Ziele führend ergeben. Man löse einen Theil Nitrophensäure in einem kleinen Ueberschusse von Aetzammoniak und setze dieser so viel Wasser hinzu, dass sie **100** Theile beträgt; ferner löse man **2** Theile krystallisirtes salpetersaures Silber in **100** Theilen Wasser und mische diese beiden Lösungen zusammen. Im ersten Augenblicke entsteht, wenn man nicht zu wenig Ammoniak genommen hat, weder Trübung noch Niederschlag, bald aber schiessen lange Nadeln von tiefrother Farbe an, welche fast die ganze Flüssigkeit erfüllen; allmählich treten nun zwischen diesen Nadeln orangefarbene Prismen auf, der Niederschlag senkt sich langsam zu Boden und nach einiger Zeit ist er gänzlich in eine dünne am Boden liegende Schicht körniger Krystalle umgewandelt, welche sich leicht auswaschen lassen und ein vollkommen reines Präparat sind. Es ist um so wichtiger, unmittelbar ein solches zu erhalten, als das Salz beim Umkrystallisiren theilweise zersetzt wird, denn beim Kochen mit Wasser schwärzt sich die Flüssigkeit, indem freie Säure auftritt und ein schwarzer Silberniederschlag sich abscheidet, wodurch ein bedeutender Verlust entsteht. Diese Zersetzung dauert theilweise auch noch in der kochendheiss filtrirten Lösung fort, welche klar und orangeroth durch's Filter geht, während

s Erkaltens aber deutlich dunkler wird, wesshalb auch
: durch Umkrystallisiren erhaltenen Krystalle selten rein
th, sondern gewöhnlich etwas schwärzlich gefärbt sind.
:rgleichen schmutzige Krystalle erhielt ich sogar aus
:n obenangegebenen Lösungen, wenn ich sie vor dem
ısammenmischen nur bis + 50° C. erwärmte.

Durch die Analyse konnte ich keine Verschiedenheit
wischen den beiden Modifikationen dieses Salzes nach-
eisen; keine derselben verlor beim Erhitzen Wasser.
ei der Silberbestimmung erhielt ich von 0,580 Grm. pris-
ıatischen Salzes 0,335 Grm. Chlorsilber, welche 0,252174
rm. oder 43,48 p. C. Silber entsprechen. Bei der Ver-
rennung*) gaben 1,695 Grm. desselben Salzes 0,254 Grm.
/asser, welche 0,028222 Grm. oder 1,66 p. C. entsprechen,
nd Kohlensäure: 1,785 Grm. im Kaliapparte, und 0,012
n Kalirohre, also zusammen 1,797 Grm., welche 0,4900958
rm. oder 28,91 p, C. Kohlenstoff entsprechen. Bei so
inreichend mit der Berechnung übereinstimmenden Zahlen
abe ich auch hier die Stickstoffbestimmung als über-
üssig unterlassen.

		In 100 Theilen	
		Berechnet.	Gefunden.
C_{12}	900,00	29,27	28,91
H_4	50,00	1,63	1,66
N	175,06	5,69	
O_6	600,00	19,51	
Ag	1349,66	43,90	43,48
	3074,72	100,00	

Beim freiwilligen Verdampfen einer Lösung dieses
alzes erhielt ich einmal einige messbare Krystalle, deren
ereits im Februar 1855 ausgeführte Messungen Hr. v.
okscharow zugleich mit denen der Säure und des
aryumsalzes später mittheilen wird.

Aethylsalz. Den Aether der Nitrophensäure habe ich
argestellt, indem ich das Silbersalz durch Jodäthyl zer-
etzte, das Gemenge mit Aether auszog und diesen ver-
ampfen liess, wodurch eine braune, ölartige Flüssigkeit
rhalten wurde. Diese unterwarf ich der Destillation, wo-

*) 1854 ausgeführt.

bei der Aether als weingelbe Flüssigkeit unzersetzt überging, und nur einen geringen kohligen Rückstand liess. Er ist fast geruchlos, in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether aber leicht löslich. Beim Kochen mit Kalilauge wird er nur sehr schwierig zersetzt.

LVI.
Notizen.

1) *Ueber die Reduction der Fehling'schen Kupferlösung durch verschiedene Substanzen.*

Die widersprechenden Angaben Rigaud's, Städeler's und Krause's einerseits und Bödeker's andererseits über die Quantitäten Kupferoxyd, welche aus einer Fehling'schen Kupferlösung durch Traubenzucker und Milchzucker reducirt werden, hat Dr. H. Schiff (Ann. der Chem. u. Pharm. CIV, 330) einer neuen Prüfung unterworfen.

Er fand, dass eine Milchzuckerlösung, welche 0,005 Grm. in 1 C. C. enthielt, auf je 10 C. C. im Durchschnitt 7,04 C. C. Fehling'sche Lösung zur Reduction bedurfte. Daraus ergiebt sich in Uebereinstimmung mit der Annahme Rigaud's, Städeler's und Krause's, dass 10 Th. Milchzucker gleichwerthig sind mit 7 Th. Traubenzucker, nicht wie Bödeker fand, mit 7,5 Th.

Gleichfalls übereinstimmend mit den erstgenannten Experimentatoren fand der Verf., dass die Fehling'sche Lösung durch verdünnte Weinsäure reducirt wird, gleichgültig ob diese frisch bereitet war oder nicht. Endlich trat auch Reduction ein durch Essigsäure, Oxalsäure und sämmtliche sogenannte aromatische Säuren, dagegen nicht durch Speichel, Blutserum, Galle und Magenschleimhaut.

Die Angabe Bödeker's, dass die Fehling'sche Lösung auch durch Leucin reducirt werde, konnte der Verf. nicht bestätigen, wenigstens nicht mit einem nach Zollikofer's Verfahren dargestellten Präparat, und der Verf. lässt es dahin gestellt, woran dies gelegen.

In Bezug auf die von Scherer vorgeschlagene Murexidreaction bemerkt der Verf., dass auch das Cholestearin mit Salpetersäure und Ammoniak eine tiefrothe Färbung giebt.

---

2) *Siliciumoxyd als Rückstand von der Lösung des Roheisens.*

Die alte Beobachtung von Schafhäutl, dass der Rückstand von der Behandlung des Roheisens mit Salzsäure, nach dem völligen Auswaschen mit Wasser, mit Ammoniak Wasserstoff entwickele, hat durch Wöhler ihre Deutung erfahren (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIV, 374). Es ist das ausgeschiedene aus dem Silicium des Roheisens entstandene Siliciumoxyd, welches unter Wasserstoffentwickelung sich in Kieselsäure umwandelt. Diese Eigenschaft des Siliciumeisens, bei der Zersetzung Siliciumoxyd zu bilden, kommt auch dem Siliciummangan zu.

---

3) *Stickstoffsilicium*

ist nach Wöhler und Deville (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIV, 256) eine farblose, amorphe Verbindung, welche in den höchsten Hitzegraden unschmelzbar und unveränderlich, auch bei Zutritt der Luft nicht oxydirbar ist. Von Säuren wird es nicht angegriffen, ausgenommen von Flusssäure, welche es allmählich in Kieselfluorammonium verwandelt. Alkalien in Lösung sind wirkungslos. Schmelzendes Aetzalkali entwickelt Ammoniak und bildet kieselsaures Alkali. Durch rothes Bleioxyd wird Stickstoffsilicium unter Feuererscheinung und Bildung salpetriger Säure zersetzt. Durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali erhält man kieselsaures und cyansaures Kali, und wenn Ueberschuss an Stickstoffsilicium da ist, zugleich Cyankalium.

Das Stickstoffsilicium war dargestellt aus den Siliciumchlorüren mittelst Ammoniak.

---

4) *Bildung des Salmiaks an Vulcanen.*

Für die Richtigkeit der Ansicht Bunsen's über die Bildung des Salmiaks als vulkanische Exhalation (s. dies. Journ. LVI, 54), welche durch Sart. v. Walterhausen bestritten, von Ersterem aber aufrecht erhalten war, bringt A. Ranieri (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIV, 338) neue Belege bei. Derselbe untersuchte einen Lavastrom des Vesuvs von 1850, welcher theils über einen älteren Lavastrom vom Ausbruch 1834, theils über angebautes Land sich ergossen. Da, wo der Strom die ältere Lava bedeckte, hatten sich in ihm nur wenige Fumarolen gebildet und unter ihren Produkten fanden sich nur spärliche Spuren von Salmiak. In dem über dem angebauten Land lagernden Theil des Stroms lieferten die reichlichen Fumarolen noch nach $1^1/_2$ Jahren Salmiak und zwar in solcher Menge, dass das Salz für Sammler einen reichlichen Gewinn abwarf.

Die geringen Mengen Salmiak in dem erstern Theil der Lava ist der Verf. geneigt, auf Rechnung der stickstoffhaltigen Substanzen zu schreiben, welche Thiere auf der alten Lava verstreut hinterliessen, doch leugnet er nicht, dass auch der Ammoniakgehalt der Luft, wiewohl sehr untergeordnet, an der Salmiakbildung Theil haben könne.

---

5) *Calomelbereitung auf nassem Wege.*

Wöhler's Verfahren (s. dies. Journ. LXII, 313), welches F. Sartorius (s. dies. Journ. LXVII, 499) aufrecht erhalten hat, dürfte bei der Anwendung im Grossen darin Hindernisse finden, dass die Verdünnung der Lösung des Sublimats eine zu grosse sein soll. Es hat daher C. W. Stein (Dingler's polyt. Journ. CXLVII, 316) versucht, ob sich die Verdünnung während des Einleitens der schwefligen Säure nicht vermeiden liesse, und seine Versuche haben die Muthmassung bestätigt.

Es wurden 10 Grm. Sublimat in 220 Grm. Wasser gelöst, die kalte Lösung mit schwefliger Säure gesättigt, hierauf bis auf 2 Liter verdünnt und nun erst bis zur

Verjagung der schwefligen Säure erhitzt. Die Ausbeute betrug 8,45 Grm., die Rechnung verlangt 8,69.

Auf diese Art dürfte die Methode auch wohl im Grossen anwendbar sein, nur ist zu rathen, die Flüssigkeit nicht bis zum Kochen zu erhitzen, sondern durch mässigere Erwärmung die schweflige Säure auszutreiben.

---

6) *Ueber eine dem Cassius'schen Purpur analoge Silberverbindung.*

Wenn nach H. Schulz (Chem. Gaz. Novbr. 1857. No. 361. p. 401) Zinnoxydulhydrat mit Ueberschuss einer neutralen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd digerirt wird, so wird es augenblicklich braun und nach dem Trocknen bildet es eine metallisch glänzende, bronzeähnliche fast schwarze Masse von muscheligem Bruch. Die Analyse ergab für die bei 100° getrocknete Substanz:

Verlust zwischen 100—160° C.	3,1 p. C.
„ beim Glühen	4,57 „
„ „ „ in Wasserstoff	16,59 „
Zinnoxyd	55,51 „
Silber	39,6 „

Hieraus ergiebt sich, wenn der Verlust bei 100—160° als Wasser, der beim Glühen als Wasser + Sauerstoff aus dem oxydirten Silber und der bei der Reduction in Wasserstoff als Wasser + Sauerstoff aus den Oxyden insgesammt genommen wird, folgende procentige Zusammensetzung

			die Rechnung verlangt.	
Wasser	3,1			
Sauerstoff des Silberoxyds	1,47	od. Silber + Sauerst. 41,07	41,31 p. C.	Ag_2O
Sauerstoff des Zinnoxyds	12,00	Zinn + Sauerst. 55,4	53,72 „	$\dot{S}n + \ddot{S}n_3$
Silber	39,60		4,97 „	$\dot{H}$
Zinn	43,4			
	99,57		100,0	

und diese Zahlen entsprechen der Formel $\dot{A}g\dot{S}n\ddot{S}n_3 + 3\dot{H}$ einigermaassen.

[Es drängen sich bei dieser Annahme folgende Bedenken auf: 1) war der Verlust bei 160° blos Wasser und nicht auch schon Sauerstoff? 2) Ist es statthaft, den Glühverlust nach Abzug des Wassers = 1,47 als wirkliches

Resultat der Glühoperation zu betrachten? Man sollte meinen, dass hierbei Sauerstoff vom Zinnoxydul aufgenommen worden. D. Red.]

Das Verhalten dieser Verbindung gegen Säuren und Alkalien ist folgendes: Verdünnte Salpetersäure zieht kein Zinn aus, weder in der Kälte noch in der Wärme, in der warmen Säure löst sich Silberoxyd.

Salzsäure verwandelt das schwarze Pulver in ein blasseres, beim Kochen setzt sich metallisches Silber ab; das salzsaure Filtrat giebt mit Ueberschuss von Ammoniak einen weissen Niederschlag, der sich theilweis im Ammoniak löst, diese Lösung, mit Schwefelammonium versetzt und mit Salzsäure zerlegt, giebt einen gelben Niederschlag, das in Ammoniak Ungelöste fällt nach Lösung in Salzsäure bei Zusatz von Schwefelammonium braun.

In concentrirter kochender Schwefelsäure löst sich die Verbindung leicht auf, in verdünnter lösen sich schwefelsaures Zinnoxydul und schwefelsaures Silberoxyd, während Zinnsäure und Silber zurückbleiben.

Ammoniak zieht aus der Verbindung nur Silberoxyd aus und der Rückstand enthält Zinnoxydul, Zinnoxyd und Silber, unbestimmt, ob als Metall und Oxydul oder Oxyd.

Kalilauge löst nur Zinnsäure auf.

---

7) *Platingehalt der Platinrückstände.*

Einen aus gewöhnlichen Platinrückständen bereiteten schwarzen krystallinischen Iridiumsalmiak übergossen Dr. A. Mucklé und F. Wöhler (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIV, 368) mit einer Lösung von Cyankalium und fanden, dass das Salz eine auffallende Farbenänderung erlitt. Es wurde hell gelbbraun und die Lösung roch nach Cyanammonium oder Blausäure. Letztere wurde abgegossen, das Salz abgespült und in heissem Wasser gelöst. Es schied sich beim Erkalten in gelben glänzenden Oktaëdern aus, die aus $PtCl_2 + \left.\begin{matrix} KCl \\ NH_4Cl \end{matrix}\right\}$ bestanden, in 100 Th.:

Pt	41,85	$PtCl_2$	71,95
Cl	45,36	KCl	17,93
K	9,41	NH_4Cl	10,15
NH_4	3,41		100,03
	100,03		

Die davon abgegossene Flüssigkeit enthielt eine eben so grosse Menge Iridiumsesquichlorür-Doppelsalz.

Verschiedene Sorten Petersburger und Pariser Platinrückstände wurden auf Iridiumsalmiak verarbeitet und lieferten schwarze Krystalle, die sich eben so verhielten, wie die oben angeführten. In reinem Ammonium-Iridiumsesquichlorür, von Claus herrührend, konnte kein Platingehalt entdeckt werden.

Es enthält also der Platinrückstand noch ansehnliche Mengen Platin, das sich durch Königswasser nicht ausziehen lässt.

Will man den platinhaltigen Iridiumsalmiak reinigen, so ist ein Ueberschuss von Cyankaliumlösung zu vermeiden, widrigenfalls sich auch viel Platin löst. Durch vorsichtigen allmählichen Zusatz der Cyankaliumlösung, bis die gleichmässige Farbenveränderung eingetreten ist, erreicht man die Zerlegung am sichersten.

Der Einfluss des Iridiumsalmiaks auf die Farbe der gemischten Verbindungen zeigte sich, an den reinen Verbindungen geprüft, folgendermaassen:

1 Th. Iridiumsalz und 2 Th. Platinsalmiak schwarze undurchsichtige Krystalle.

1 Th. Iridiumsalz und 3 Th. Platinsalmiak bräunlich schwarz, dunkelroth durchscheinend.

1 Th. Iridiumsalz und 5 Th. Platinsalmiak dunkel blutroth.

1 Th. Iridiumsalz 7 Th. Platinsalmiak hellroth.

1 Th. Iridiumsalz und 9 Th. Platinsalmiak dunkelroth, die Krystalle waren grösser, als die vorigen.

---

8) *Nucin.*

A. Vogel und C. Reischauer (N. Repert. f. Pharm. Bd. VII, Heft 1) haben in den grünen Schalen der Wall-

nüsse einen krystallisirbaren Körper aufgefunden, welchen sie *Nucin* nennen. Aus den vorläufigen Mittheilungen entnehmen wir, dass derselbe bei 100° in langen gelben Nadeln krystallisirt, welche sich mit Ammoniak bei Luftzutritt prachtvoll roth färben. Lässt man geschälte unreife Nüsse (Ende Juni) an der Luft liegen, so bedecken sie sich stellenweise mit mikroskopisch feinen Krystallnadeln. Benetzt man eine Scheibe der Schale mit Benzol, so zeigt sich nach dem Verdunsten desselben die Peripherie mit brandgelben mikroskopischen Krystallen bedeckt. Diese Krystalle sind das Nucin. Als fernere characterische Eigenschaft desselben führen die Verf. an, dass der ätherische Auszug der Nussschalen mit neutralem salpetersauren Kupferoxyd eine rothe bleibende Färbung giebt.

---

9) *Prüfung der Milch.*

C. Brunner (Berner Mittheilungen u. Polytechn. Journ. 147 p. 132) schlägt eine Milchprobe vor, welche sich auf die Bestimmung des Buttergehaltes der Milch gründet.

20 Grm. Milch werden mit 10 Grm. grobem Pulver von geglühter Holzkohle vermischt, das Gemenge bei 70—80° getrocknet, alsdann in eine an dem einen Ende ausgezogene $^1/_2$ Zoll weite, 2 Fuss lange Glasröhre gebracht, deren Oeffnung mit etwas Baumwolle lose verstopft ist. Der Inhalt wird mit etwa 30 Grm. Aether ausgezogen, das Durchgeflossene ein bis zwei Mal durchgegossen, dann mit neuen 30 Grm. Aether die Extraction vollendet und die noch in der Kohle befindliche Lösung mit einer Mischung von 1 Th. Aether und 3 Th. Alkohol verdrängt. Sämmtliche Flüssigkeiten werden in einer kleinen Porcellanschale bei gelinder Wärme verdampft und die erhaltene Butter gewogen.

Bei vergleichenden Proben mit derselben Milch ergaben sich Differenzen von 1—2 pro Mille.

Bei mehreren Proben wurde aus Milch 3,06—3,56 p. C. Butter erhalten, Rahm gab 10,63—11,02 p. C.

LVII.

Ueber Ozokerit, Neft-Gil und Kir.

Von

J. Fritzsche.

(Aus d. *Bullet. de St. Pétersbourg* 376 — 377.)

Zur Zeit der Versammlung der Naturforscher und Aerzte in Wien im September 1856 wurden von der dortigen geologischen Reichsanstalt an die Mineralogen, Geologen und Chemiker neben mehreren Mineralien auch Stücke einer Substanz vertheilt, welche auf der gedruckten Etiquette folgendermassen bezeichnet war:

Bergwachs,

ausgeschmolzener Ozokerit.

Boryslaw, Galizien.

Geschenk von Herrn Robert Doms, Fabrikbesitzer in Lemberg.

Ich war so glücklich, in Besitz einiger Stücke dieser interessanten Substanz zu gelangen, und als ich bald nach meiner Rückkehr nach St. Petersburg einige Versuche über ihr Verhalten gegen Lösungsmittel anstellte, beobachtete ich beim Behandeln mit Aether Erscheinungen, über welche ich in den über *Ozokerit* veröffentlichten Abhandlungen nichts angeführt fand, und welche mich zu einer weiteren Verfolgung meiner Resultate veranlassten. Ich bin nun zwar mit der Bearbeitung dieses Gegenstandes noch lange nicht zum Abschlusse gekommen, allein die grosse Aehnlichkeit des in Rede stehenden *Ozokerits* mit dem auf der Insel Tschelekän im Caspischen Meere sich findenden *Neft-Gil*, von welchem ich durch die Güte des Herrn Baron v. Tornauw ein Stück erhalten habe, lässt mich jetzt eine, wenn auch nur fragmentarische Mittheilung über diese Substanzen zweckmässig erscheinen. Ich beginne diese mit einer kurzen Charakteristik des sogenannten *Ozokerits* und knüpfe daran Beobachtungen und Erörterungen über *Neft-Gil* und *Kir*.

Der *ausgeschmolzene Ozokerit* bildet eine dunkelbraune Masse von schwachem, eigenthümlich empyreumatischem Geruche, welche leicht mit dem Nagel Eindrücke annimmt, sich zwischen den Fingern kneten und mit dem Messer leicht schneiden lässt, ohne daran zu haften. Seinen Schmelzpunkt fand ich bei ungefähr + 63° C. liegend und sein specifisches Gewicht etwas leichter als Wasser. Uebergiesst man ihn mit seinem 5 — 6fachen Gewicht Aether, so löst dieser beim Schütteln damit einen Theil davon auf, indem er eine brandgelbe Farbe annimmt, lässt aber einen anderen Theil ungelöst. Dieses Ungelöste, welches sich von der Oberfläche der Substanz als höchst feine Flitter ablöst, und in der Flüssigkeit suspendirt bleibt, bildet mit letzterer ein dünnflüssiges Magma, welches sich sehr ähnlich verhält wie in Wasser aufgeschlämmter Thon, indem es gleich diesem bei leisem Umschütteln ein flimmerndes Ansehen besitzt, sich nur höchst langsam klärt und beim Filtriren nur höchst langsam durch das Filter geht, weil es die Wände desselben mit einer die Flüssigkeit nur sehr langsam durchlassenden Schicht der feinvertheilten unlöslichen Substanz bedeckt.

Die ätherische Lösung besitzt eine brandgelbe Farbe und giebt beim Erkälten in einem Gemenge von Eis und Wasser sehr bald einen pulverförmigen Niederschlag; dieser erschien unter dem Mikroskope, zwischen zwei Glasplatten in der ätherischen Lösung schwimmend betrachtet, als unregelmässige, sehr feine und dünne, concentrisch zusammengruppirte Krystallblättchen, und nach dem Abfiltriren der Mutterlauge, Auswaschen mit etwas Aether und Trocknen an der Luft stellt er ein hellbräunliches, etwas klebriges und deshalb zusammenbackendes Pulver dar. Beim Kochen mit 95procentigem Alkohol schmilzt er zu einer gelblichen Masse, löst sich in geringer Menge auf und scheidet sich beim Erkalten sehr bald in weisslichen Flocken aus, welche sich bei der Betrachtung durch das Mikroskop aus sehr feinen unregelmässigen Blättchen bestehend, erwiesen; sammelt man diese auf einem Filter, so erhält man nach dem Trocknen bei der gewöhnlichen Temperatur eine höchst poröse und des-

halb sehr leichte, etwas bräunlich gefärbte Masse, welche schon beim Betrachten durch die Loupe deutlich ihre krystallinische Struktur erkennen lässt. Die von dem durch Erkälten ausgeschiedenen pulverförmigen Niederschlage abfiltrirte ätherische Lösung lässt nach dem Verdampfen des Aethers eine schmierige, fettartige Masse von gelbbrauner Farbe zurück.

Der im Aether ungelöst gebliebene Theil des *ausgeschmolzenen Ozokerits* trocknet beim Verdunsten des in ihm aufgesogenen Aethers entweder gänzlich zu einer braunschwarzen, compakten Masse ein, welche, wenn man gehörig mit Aether ausgewaschen hatte, ziemlich brüchig und hart ist und beim Reiben mit einem harten Körper Harzartigen Glanz annimmt, oder er behält theilweise seine hellbraune Farbe und ist dann an diesen Stellen porös. Gegen Alkohol verhält sich dieser Körper ganz so, wie der obenbeschriebene pulverförmige Niederschlag; es gelang mir nicht, ihn mit diesem Lösungsmittel zu erschöpfen und es blieb auch nach vielmaligem Auskochen mit grossen Mengen 90—95procentigen Alkohols immer noch eine grosse Menge eines geschmolzenen braunschwarzen Körpers als Rückstand, welchen ich für die von Malaguti*) mit dem Namen *„brauner Ozokerit"* bezeichnete Substanz halte. Der Rückstand schmilzt bei ungefähr 76° C.; beim Schütteln mit Aether verhielt er sich dem *ausgeschmolzenen Ozokerite* sehr ähnlich, indem sich anfangs von seiner Oberfläche ein flitteriger Körper ablöste, dann aber die ganze Masse sich zertheilte und auch die abfiltrirte ätherische Lösung beim Erkälten einen pulverförmigen, unter dem Mikroskope aber nicht als Blätter, sondern als kugelige Massen sich darstellenden Niederschlag absetzte.

Ein eigenthümliches Verhalten zeigt der *ausgeschmolzene Ozokerit* auch gegen Benzin, in welchem sich bei der gewöhnlichen Temperatur nur ein Theil davon wirklich

*) *Ann. d. Ch. et de Ph. T. 66. p. 396. 1836. Ann. der Pharmac. Bd. 23. p. 291. 1837.* In dieser Abhandlung wird Schrötter überall als Schrotfer citirt.

auflöst, ein anderer Theil aber als gallertartige Masse ungelöst zurückbleibt. Als ich einen Theil jenes *Ozokerits* mit drei Theilen Benzin übergoss, erhielt ich durch anhaltendes, mit gelindem Erwärmen verbundenes Schütteln ein gleichförmiges dickflüssiges Magma, welches nach dem Erkalten bis zur gewöhnlichen Temperatur zu einer Gallerte gestanden war. Durch Zusatz von noch zwei Theilen Benzin entstand ein bei der gewöhnlichen Temperatur dickflüssiges Magma, welches beim Erwärmen bis zu ungefähr 50° C. sich in eine klare Flüssigkeit verwandelte; diese konnte nun durch ein heissgehaltenes Filter filtrirt werden, und liess darauf nach dem Auswaschen mit Benzin nur eine höchst geringe Menge fremdartiger Beimengungen zurück. Die filtrirte Lösung setzte beim Erkalten bis zur gewöhnlichen Temperatur eine grosse Menge eines gallertartigen Niederschlages ab, dessen Menge sich bei weiterer Erniedrigung der Temperatur noch bedeutend vermehrte: auf einem Filter gesammelt und mit Benzin ausgewaschen, bildet er eine hellbraune Gallerte, und trocknet an der Luft zu einer braunschwarzen Masse ein, welche der obenerwähnten, beim Behandeln dieses *Ozokerits* mit Aether als Rückstand bleibenden sehr ähnlich sieht, und sich auch gegen Aether und Alkohol wie diese verhält. Die von dem gallertartigen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit lässt nach dem Abdestilliren des Benzins eine schmierige Masse zurück, welche sich in Aether durch gelindes Erwärmen löst: aus dieser Lösung scheidet sich beim Erkalten ein ganz ähnlicher Niederschlag aus, wie aus der durch unmittelbares Behandeln des in Rede stehenden *Ozokerits* mit Aether erhaltenen Lösung, und derselbe Körper scheidet sich aus der Benzinlösung durch Zusatz von 90procentigem Alkohol in hellbräunlichen gallertartigen Flocken aus. Ganz wie Benzin verhält sich auch die weisse Naphta von Surachani bei Baku*), von welcher ich eine Probe der gütigen Mittheilung meines verehrten Collegen Abich verdanke.

*) Woskoboinikow im russ. Bergjournale von 1827, Heft IX p. 45.

Beim Kochen des *ausgeschmolzenen Ozokerits* mit 95procentigem Alkohol erhielt ich, eben so wie Malaguti mit dem Ozokerit vom Berge Zietrisika, eine Lösung, welche beim Erkalten einen flockigen Körper absetzte, dessen äusseres Ansehen mit den obenbeschriebenen, durch Alkohol erhaltenen Präparaten vollkommen übereinstimmte.

Bei der Destillation, welche in einer Glasretorte über der Weingeistlampe mit ungefähr 20 Grm. vorgenommen und rasch zu Ende geführt wurde, gab der *ausgeschmolzene Ozokerit* ein festes, gelblichgefärbtes Produkt, dessen Schmelzpunkt ungefähr bei + 50° C. lag, und welches sich in Aether bei gelindem Erwärmen in reichlicher Menge löste, beim Erkälten dieser Lösung aber in einem Gemenge von Eis und Wasser sich in voluminösen Flocken wieder ausschied. Durch Sammeln auf einem Filter und Pressen zwischen Fliesspapier lieferten diese Flocken ein farbloses Produkt, welches sich in kochendem 95procentigen Alkohol in geringer Menge löste, und beim Erkalten dieser Lösung in unregelmässigen krystallinischen Blättchen anschoss, welche nach dem Trocknen ein voluminöses, blendendweisses Präparat lieferten. Dieses hat im äusseren Ansehen die grösste Aehnlichkeit mit auf gleiche Weise krystallisirtem Paraffin, unterscheidet sich aber von ihm durch seinen viel höheren Schmelzpunkt, welchen ich bei + 62° C. ungefähr fand, während von mir selbst aus Holztheer bereitetes Paraffin schon bei ungefähr + 42° C. schmolz. Einen zweiten Unterschied zwischen diesen beiden Körpern fand ich in ihrem Verhalten gegen Aether; als ich 0,5 Grm. von jedem derselben mit 5 C. C. Aether übergoss, löste sich das Paraffin mit grosser Leichtigkeit bald vollkommen auf, während von der Substanz aus dem *Ozokerit* sich bei der gewöhnlichen Temperatur nur wenig löste, das durch Erhöhung der Temperatur aber Aufgelöste sich beim Erkalten bis auf die gewöhnliche Temperatur in gallertartig krystallinischen Flocken wieder ausschied und die Flüssigkeit gestehen machte. Endlich bietet auch noch das Ansehen der beiden Körper in geschmolzenem und wieder erstarrtem Zustande einige Verschiedenheiten dar, indem das *Paraffin* durchsichtiger und krystallinischer

ist, als die Substanz aus dem Ozokerit, welche ein mehr wachsartiges Ansehen besitzt. Wenn nun auch nach alle diesem die Verschiedenheit der beiden Substanzen, welche schon Malaguti erkannt hat, keinem Zweifel unterliegen kann, so bleibt doch noch die Frage zu entscheiden, ob das Produkt der Destillation des Ozokerits nicht identisch mit *Ceroten* ist. Eine kleine Probe dieser Substanz, welche ich der Güte ihres Entdeckers verdanke, hat mich in den Stand gesetzt, sie mit der aus dem Ozokerit zu vergleichen, und ich habe dabei zwar eine grosse Aehnlichkeit, aber keine vollkommene Gleichheit gefunden. Den Schmelzpunkt des Cerotens fand ich bei + 55° C. ungefähr*) (also um 7° niedriger) und seine Löslichkeit in Aether grösser als bei der Substanz aus dem Ozokerit.**)

---

*) Da dieser Schmelzpunkt um einige Grade niedriger ist, als der von Brodie gefundene (57—58°), so muss ich anführen, wie ich die Schmelzpunkte der angegebenen Substanzen bestimmt habe. Da ich nicht hinreichend viel Substanz besass, um die Thermometerkugel in die geschmolzene Masse einzusenken, so brachte ich 0,5 Grm von jeder Substanz in ein Probirrohr, verschloss dieses nahe oberhalb derselben durch einen Propfen von Baumwolle und senkte das so vorbereitete Rohr mit einem Thermometer zusammen in einen Kolben mit Wasser, welches durch eine Weingeistlampe erwärmt wurde. Hat man die geschmolzene Substanz in dünnen Lagen an den Wänden des Rohrs erkalten lassen, so kann man den Schmelzpunkt beobachten.

**) Was die Analysen sowohl des rohen *Ozokerits* als auch der aus ihm durch Destillation erhaltenen paraffinähnlichen Substanz betrifft, so bedürfen diese einer Revision, denn sie sind nach dem alten Atomgewichte des Kohlenstoffs berechnet, wornach folgende Zahlen sich ergaben:

	Roher Ozokerit.		Paraffinähnliche Substanz.		
	Magnus	Schrötter	Malaguti		Walter
Kohlenstoff	85,75	86,204	85,70	85,96	85,85
Wasserstoff	15,15*)	13,787	14,20	14,36**)	14,28
	100,90	90,991	99,90	100,32	100,13

*) Diese Zahl für den Wasserstoff ist merkwürdigerweise überall falsch citirt. Malaguti trägt wahrscheinlich die Schuld davon, denn er citirt sie: 13,15; und da diese falsche Zahl sich sowohl bei Berzelius (Lehrbuch, 4. Aufl. VIII, p. 447) als bei Gerhardt (*Traité de Ch. org. IV. p. 399*) wiederfindet, so ist sie wahrscheinlich von ihm entlehnt.

**) Gerhardt citirt statt dieser Zahl 14,04, was aber bei Malaguti *als Resultat der Berechnung angeführt ist.*

Diese schon vor beinahe einem Jahre erhaltenen Resultate, welche in vielem mit den von Malaguti bei der Untersuchung eines *Ozokerits* vom Berge Zietrisika in der Moldau erhaltenen übereinstimmen, beabsichtigte ich vor ihrer Publikation weiter zu verfolgen, sowohl um jene Frage zur vollständigen Lösung zu bringen, als auch um das Verhalten des *ausgeschmolzenen Ozokerits* mit dem des *natürlichen* zu vergleichen; nur der letztere Theil dieses Vorhabens ist aber bis jetzt zur Ausführung gekommen und zwar in Folge der oben erwähnten Mittheilung eines Stückes *Neft-gil*.

Zu dieser Vergleichung benutzte ich zwei Stücke *Ozokerit* von Slanik in der Moldau aus dem mineralogischen Museum unserer Akademie, und eine kleine Probe von demselben Fundort, welche Herr Dr. v. Rauch mir aus seiner Sammlung zur Verfügung zu stellen so gütig war. Alle diese waren zwar frei von anhängender Bergart, allein bei drei anderen Stücken von demselben Fundorte, welche ich aus dem Museum des Bergkorps zur Ansicht erhielt, und welche sämmtlich mit Bergart durchsetzt waren, hatte der *Ozokerit* ein so gleiches Ansehen mit jenem, dass kein Zweifel über ihre Identität obwalten konnte. Alle diese Stücke besassen eine weit grössere Härte, als der *ausgeschmolzene Ozokerit*, zerbröckelten beim Schneiden mit dem Messer und liessen sich im Mörser einigermassen zu Pulver zerreiben. Beim Uebergiessen mit Aether widerstanden alle weit hartnäckiger der auflösenden Wirkung desselben,

---

Berechnet man aber die bei diesen Analysen erhaltenen Mengen Kohlensäure und Wasser nach den Tabellen von Weber, so ergeben sich folgende Resultate:

	Magnus	Schrötter	Malaguti		Walter	Berechn.
Kohlenstoff	84,61	84,43	84,53	84,78	84,62	85,715
Wasserstoff	15,30	13,69	14,22	14,37	14,29	14,285
	99,91	98,12	98,75	99,15	98,91	100,000
Verlust	0,09	1,88	1,25	0,85	1,19	

Es hat also bei allen diesen Analysen, mit alleiniger Ausnahme der von Magnus, ein bedeutender Verlust stattgefunden; gerade die Analyse von Magnus aber differirt zu bedeutend mit der Berechnung im Wasserstoff, um sie als Bestätigung der Formel nC_2H_2 annehmen zu können.

allein nach gehöriger Zerkleinerung und anhaltendem, starken Schütteln mit Aether gaben auch sie ein ähnliches, in feinen Flittern in einer gelben Lösung aufgeschlämmtes unlösliches Produkt, und aus der abfiltrirten Lösung schied sich beim Erkalten eine kleine Menge eines pulverförmigen, dem oben erwähnten ähnlichen Niederschlages aus. Es wurde dabei jedoch immer nur ein kleiner Theil des *Ozokerits* angegriffen, und so wurde es mir klar, dass die früheren Untersucher das charakteristische Verhalten des *ausgeschmolzenen Ozokerits* gegen Aether am *natürlichen* nicht hatten bemerken können.

Von Benzin schien der *natürliche Ozokerit* bei der gewöhnlichen Temperatur in bedeutend geringerem Grade angegriffen zu werden, als der *ausgeschmolzene*, aber die Wirkung dieses Lösungsmittels, welche ich leider nur in ganz kleinem Massstabe untersuchen konnte, gab sich bei genauerer Prüfung dennoch als eine gleiche zu erkennen. Die Oberfläche des *natürlichen Ozokerits* bedeckte sich nämlich im Benzin mit einer Schicht einer gallertartigen Substanz, welche das unter ihr liegende vor weiterer Einwirkung schützte und welche sich beim Schütteln nicht so fein vertheilte, wie beim *ausgeschmolzenen;* beim Erwärmen aber löste sich eben so wie bei diesem alles auf, und die Auflösungen beider Substanzen verhielten sich in allen wesentlichen Eigenschaften vollkommen gleich.

Die bedeutend weichere Beschaffenheit des *ausgeschmolzenen Ozokerits* veranlasste mich, die Wirkung der Wärme auf den *natürlichen* zu studiren, und ich fand, dass zwar die blosse Schmelzwärme keine wesentliche Veränderung hervorbringt, dass auch durch eine Zeit lang fortgesetzte Erhitzung bis zur Temperatur des Kochpunktes der *natürliche Ozokerit* in eine bei der gewöhnlichen Temperatur schmierige Masse umgewandelt wird, welche sich beim Schütteln mit Aether ganz dem *ausgeschmolzenen Ozokerit* ähnlich verhält. Durch den Einfluss der erhöhten Temperatur war also ein Theil des in Aether und Benzin unlöslichen in darin lösliche Substanzen umgewandelt worden, und die Zwischenlagerung dieser löslichen Theilchen zwischen die unlöslichen hatte die leichtere und feinere

Zertheilung der letzteren in den erwähnten Lösungsmitteln ermöglicht.

Aus diesem Verhalten glaube ich den Schluss ziehen zu können, dass der *ausgeschmolzene Ozokerit* von Boryslaw in Galizien aus einem härteren *natürlichen Ozokerit* durch Ausschmelzen aus der ihn enthaltenden Bergart bei einer beträchtlichen Hitze erhalten worden ist. Um dies vollkommen aufzuklären, beabsichtige ich an den gütigen Geber, Herrn Fabrikbesitzer Doms in Lemberg zu schreiben, und werde die von ihm zu erhaltenden Nachrichten über das dortige Vorkommen des *Ozokerits* nachträglich mittheilen.

Indem ich nun zu dem *Neft-gil* übergehe, halte ich es nicht für überflüssig, hier alles das zusammen zu stellen, was ich von Notizen über diese noch sehr wenig bekannte Substanz habe auffinden können. Bei den Nachforschungen darüber wurde meine Aufmerksamkeit noch auf eine andere, in Transkaukasien sich findende, und unter dem Namen *Kir* bekannte Substanz geleitet, welche mein verehrter College v. Baer für identisch mit *Neft-gil* gehalten hat; da ich nun durch Mittheilung verschiedener Stücke davon in den Stand gesetzt worden bin, diese Ansicht vom chemischen Standpunkte aus zu prüfen, so will ich auch alles, was ich über den *Kir* aufgefunden habe, gemeinschaftlich mit jenem in chronologischer Reihenfolge mittheilen.

Im Bergjournale von 1827 berichtet Woskoboinikow in einer mineralogischen Beschreibung der Apscheron'schen Halbinsel, p. 22 des Octoberheftes, folgendes:

„In den Landstellen Bachtsche und Schubani sind Erde und Sand um die Naphtabrunnen herum von schwarzer verdickter Naphta durchdrungen und bilden zähe Massen von schwarzer Farbe, deren man sich zur Heizung anstatt Holz, und zum Bestreichen der flachen Dächer der Häuser bedient."

Seite 23 heisst es bei der Beschreibung der zwischen den Dörfern Balachani und Armiani-Bulach befindlichen Quellen schwarzer Naphtha:

„In der Tiefe von ½ bis 1 Arschin (1 Arschin = 2⅓

engl. Fuss) findet sich zwischen den Brunnen Manschalügi, Jolütschi und Jorali stellenweise eine von Naphtha durchdrungene Erde in Massen von gelber und schwarzer Farbe, welche sich als dünne, 1 bis 3 Zoll mächtige Lager horizontal mehrere Faden (1 Faden = 7 engl. Fuss) in die Länge und Breite erstrecken. Diese Erde ist locker und leicht zum feinsten Staube zerreiblich; die Gegenwart der Naphta darin erkennt man am Brennen; sie brennt mit Flamme, lässt dabei die erdigen Theile in glühendem Zustande zurück, und wird hier zum Kochen der Speisen und zum Heizen der Wohnungen anstatt Kohlen gebraucht. Die gelbe Varietät dieser Erde schwimmt auf dem Wasser und giebt eine hinreichend heisse Flamme."

Diese beiden Stellen, welche sich, wie ich schon jetzt anführen will, auf den Kir beziehen, finden sich nebst manchem anderen aus Woskoboinikow's Abhandlung fast wörtlich bei Eichwald (l. c. p. 222 u. 223) wiedergegeben, aber ohne Angabe der Quelle.

Nun folgen Mittheilungen von Eichwald, welcher zwar seine Reise auf dem Kaspischen Meere schon im Jahre 1825 ausführte, dieselbe aber erst in dem 1834 erschienenen *„Periplus des Kaspischen Meeres.* Stuttgart und Tübingen" beschrieben hat. Dort heisst es pag. 155 bei der Beschreibung von Baku: „Man belegt zwar alle Dächer mit *Kir*, d. h. mit einer von Naphtha durchzogenen Lehmerde, die wasserdicht ist; allein oft macht sich der Regen doch Oeffnungen und dringt selbst durch diesen Naphthamörtel, wenn er nicht alle Jahre ausgebessert wird, in das Zimmer."

Pag. 221 heisst es bei der Beschreibung der Umgegend von Baku: „Je weiter man dagegen nordwärts zu den Naphthaquellen hinauf kommt, desto mehr verschwindet der Kalkstein, und man sieht eine schwärzliche Thonerde herrschen, die ganz von der Naphtha durchzogen ist, und die vorzüglich aus der Nähe der Naphthaquellen oder aus ihnen selbst genommen und zum Häuserdecken verführt wird. Man nennt sie dort *Kir*."

Pag. 306 heisst es bei der Beschreibung der Insel

Tschelekän: „Eine Werst von diesem Brunnen*) befindet sich ein anderer, tief in den Sand gegrabener, in dem sich die beste, feinste**) Naphtha (Neft-dachil), genannt***) ansammelt. Man findet hier nämlich oft zwischen dem Sande auch Thonschichten von grauer Farbe mächtig anstehen, die ganz von Naphtha durchdrungen werden; man gräbt diese feste Naphtha und benutzt sie zur Feuerung. Man bedient sich hier aber noch eines anderen Handgriffes, um die Naphtha von allen fremdartigen Beimischungen von Sand und Thon zu reinigen; man zündet in der Tiefe ein Feuer an; durch die Wärme verflüchtigt die Naphtha und sammelt sich in der Höhe, als geläuterte, von den fremden Beimischungen befreite Masse; sie hat dann ein schwarzes, zähes Aussehen und ist so weich, dass man sie mit dem Messer sehr gut schneiden kann; Man zieht durch sie einen Docht und macht so Lichter aus ihr; sie brennt ohne den üblen Geruch der Naphtha. Sie sammelt sich dort in einer grossen, kesselartigen Grube an und wird alsdann beim Erkalten starr; hierauf sticht man sie mit einer Schaufel aus und verführt sie besonders nach Buchara."

Endlich heisst es noch p. 307: „An anderen Stellen ist der Thon fester, grauer, färbt ab und ist fast ganz von Naphtha durchdrungen, wodurch alsdann der Kir entsteht, dessen sich die Perser zum Dachdecken bedienen.

Im Januarhefte des Jahres 1838 des Bergjournals befindet sich eine Abhandlung des Lieutenants Voelkner, welche den Titel führt: „Geognostischer Ueberblick des Ostufers des Kaspischen Meeres vom Astrabad'schen Meer-

---

*) Dem Brunnen *Khara sitle* (schwarzer Brunnen), welcher nach des Verfassers Worten ausserordentlich merkwürdig ist, sehr alt sein soll und schon seit 100 Jahren dieselbe reichliche Menge Naphtha, an 10 Pud täglich, giebt. Voelkner (s. später) schreibt ihn Карасетли (Karasetli.)

**) Dieses Wort wird neuerdings *(Bull. phys. math. XV, No. 17 p. 270)* vom Verfasser für einen Druckfehler erklärt, und soll „*feste*" heissen.

***) *Neft ist die russische* Bezeichnung für Naphta.

busen bis zum Tük-Karagans'chen Vorgebirge im Jahre 1836." Daraus erschien das die Naphtha und das Steinsalz betreffende in deutscher Uebersetzung zuerst in der St. Petersburgischen Handelszeitung (1838 No. 36, 41 u. 42) unter dem Titel: „Geognostischer Bericht über die Naptha-*) und Salzgewinnung und den Vertrieb dieser Artikel in dem turkomannischen Gebiete, von Astrabat bis zum Vorgebirge Tjukaraga**) an der Ostküste des Kaspischen Meeres. (Vom Lieutenant des Minenkorps Voelkner, abgestattet***) im Jahre 1856)", ging aus dieser in die Annalen der Erd-, Völker- und Staatenkunde von Berghaus über (1838, VI, p. 79) und aus diesem wieder im Auszuge in das Neue Jahrbuch der Mineralogie etc. von Leonhard und Bronn (1839, p. 458), wo aber statt *„geognostischer Bericht"* gesagt ist *„geographischer."* In dieser Abhandlung findet sich (p. 41 des russischen Originals) eine Notiz, welche ich hier nach der ziemlich guten Uebersetzung in den Annalen von Berghaus (l. c. p. 85) wiedergebe, mit Hinzufügung einer in allen jenen Uebersetzungen ausgelassenen Stelle über die Grösse der Klumpen des Neft-gil.

„Zwischen den verschiedenen Arten der flüssigen Naphtha, findet man auch auf der Insel Tscheleken in grosser Menge Bergtheer, hier Katran oder Kir genannt. Er wird beim Kalfatern der Kirschims und zu Fackeln gebraucht, nachdem derselbe durch Schmelzen gereinigt worden. Ausserdem trifft man eine besondere Art klebriger Naphtha unter dem Naman Naphtdachil oder Nephatil†) bekannt, und nur dieser Insel eigen; sie wird, wie es scheint, in dem mineralogischen System eine neue

---

*) So falsch ist dieses Wort in dieser Uebersetzung auch im Texte häufig geschrieben.

**) Völkner schreibt: Tük-Karagan.

***) Nicht der Bericht wurde im Jahre 1836 abgestattet, sondern die Reise 1836 ausgeführt.

†) Im russischen Originale ist dieses Wort **нептахилъ** geschrieben, wäre also deutsch Neptachil zu schreiben.

Abart von Pisasphalt bilden, und man kann sie im vollen Sinne des Wortes Bergwachs nennen. Die Farbe ist schwarz, im Bruch kaffeebraun, es hat einen schwachen Glanz, lässt sich leicht mit einem Messer schneiden, und nimmt eine Politur an, giebt im natürlichen Zustande einen Naphthageruch von sich, und klebt etwas an die Hände. Die Luft hat keinen Einfluss auf dasselbe. Es lässt sich, bei derselben Temperatur wie Wachs, schmelzen, setzt mechanisch vermischte Erdtheile ab, brennt sehr klar und giebt nicht viel Russ. Gereinigt nimmt dasselbe alle physische Eigenschaften des schwarzen Wachses an.

„Man findet dasselbe in Klumpen (Nestern) *von Faustgrösse bis zu einem Faden im Durchmesser*, im Sande und im Lehme, unweit der Naphthaquellen, in den Gegenden von Karasetli, Jangteffe und andern Stellen der Insel; auch auf dem Boden verschiedener verlassener Brunnen, zusammen mit dem weissen Naphtha, einen unmerklichen Uebergang in dasselbe bildend. Naphdatil*) kann mit Vortheil zur Beleuchtung gebraucht werden, und in einiger Hinsicht den Talg ersetzen."

Als Anmerkung ist hinzugefügt: „Bei den russischen Fischern ist es unter dem Namen Steintalg bekannt."

Aus einer dieser Uebersetzungen muss Glocker die folgende Notiz entommen haben, welche sich in seinem „Grundriss der Mineralogie etc., Nürnberg 1839" im Nachtrage p. 900 findet: „Das Naphthadil (Nephatil, Steintalg), welches in Klumpen im Sande und Lehm in der Nähe der Naphthaquellen auf der Insel Tschelekän vorkommt, ist dem Ozokerit sehr nahe verwandt und vielleicht nicht wesentlich von ihm verschieden." (Diese Notiz ist dann in andere Werke übergegangen, so z. B. in das Handwörterbuch der Chemie III, p. 827.)

Endlich hat noch Hr. v. Baer im 6. Capitel seiner Caspischen Studien (*Bull. phys. math. XV, No.* 12. u. 13. 1856 u. 1857) folgende Mittheilungen über diese Substanzen gemacht:

---

*) Im Originale steht, eben so wie oben, statt Naphtdachil: Neft-dachil.

Pag. 187. „Wir besuchten aber die *Naphtha*-Insel *Tscheleken* bei den tatarischen Völkern genannt. Ein Produkt aus der Naphtha, welches die Turkmenen *Neftedegil* nennen, sollte angekauft und dessen Anwendung für praktische Zwecke versucht werden. Bis jetzt war der *Neftedegil* nur in die Länder der Ostküste des Kaspischen Meeres, besonders nach *Buchara* verführt worden; in Russland hatte er keine Anwendung gefunden. Neuerdings war aber diese Substanz zum Ueberziehen von Böten oder andern Gegenständen, welche dem Wasser ausgesetzt sind, sehr empfohlen. *Keder-Chan* ist jetzt der einzige Besitzer von Naphtha-Brunnen, aus denen *Neftedegil* gewonnen wird. Dies gab die Veranlassung, ihn mitzunehmen. Er behauptet, 100,000 Pud jährlich liefern zu können, und mehr noch, wenn es verlangt wird. Die Stücke, welche man uns brachte, bestanden theils aus grossen parallelopipedischen Blöcken von $^3/_4$ bis 1 Arschin Länge und der halben Breite und Höhe, theils aus kleinern unregelmässigen Stücken. An der Oberfläche der erstern war eine Kruste von Sand oder Erde bemerkbar, die von der Art der Zubereitung, wie wir sehen werden, herrührte. Die kleinern waren rein. Entfernte man von jenen die Kruste, so war die übrige Masse auch völlig gleichmässig in sich, ganz schwarz, brüchig in grossen Massen, zwar weniger als Wachs, aber mit derselben Bruchform. Bei geringer Erwärmung und mässigem Drucke gab die Masse nach und wurde, bei fortgesetzter Erwärmung durch die Hand, sehr formbar. Sie schien durchaus die Eigenschaften eines mit geringen Quantitäten von Oel oder Fett gemischten Wachses zu haben. Ich konnte nicht umhin, sie für identisch mit einer Substanz zu erklären, die man bei *Baku* aus der Erde gräbt und dort *Kir* nennt. Das wollten Anfangs Einige der Anwesenden nicht zugeben. Zuletzt war, wie es schien, dieselbe Uebereinstimmung doch allgemein. Der Name *Kir* wird aber in den tatarischen Provinzen zweierlei Substanzen oder vielmehr zweierlei Modifikationen derselben Substanz gegeben. *Kir* nennt man ein künstliches Gemisch von dicker Naphtha oder natürlichen *Kir* mit erdigen Theilen, womit man sehr allgemein die flachen

Dächer deckt, um sie vor Regen zu schützen. Die erdige Beimischung vermehrt nicht nur die Masse, sondern giebt auch mehr Härte und Widerstandskraft. Der natürliche *Kir* wird in der Provinz *Baku* an verschiedenen Stellen aus der Erde gegraben. Ich habe *Kir*-Gruben ein Paar Werst südlich von *Baku* in einem Thale, nicht weit vom Meeresufer gesehen. Er bildet hier eine Schicht von mehreren Fuss Mächtigkeit, bedeckt von einigen Fuss Steppenboden, aber so viel ich sehen konnte, von keiner Schicht Gestein. Ausser einer Beimischung von Erde, die er besonders oben und unten hat, besteht er wesentlich aus einer schwarzen, ziemlich festen, wachsähnlichen Substanz. Ich besitze selbst ein in Form eines kleinen Ziegelsteines geschnittenes Stück aus der Mitte der Schicht, welches von erdiger Beimischung ganz rein ist. Es scheint mir diese Masse wesentlich dieselbe, die an Naphthaquellen als Residuum der Naphtha zurückbleibt. Ausser den Naphtha-Brunnen, welche benutzt werden, giebt es nämlich in dieser Provinz hunderte, vielleicht tausende von Quellen, die nicht benutzt werden. Ganz abgesehen von dem dünnen Naphtha-Ueberzuge, welcher auf vielen Salsen und Schlamm- (besser Thon-) Auswürfen sich zeigt, giebt es andere, welche einen etwas reichlichern Naphtha-Erguss geben, der aber immer noch die Ausbeute der Naphtha-Pächter nicht lohnt, weil die Naphtha entweder mit Thon zugleich ausgeworfen wird oder nur dann und wann in kleinen Mengen hervortritt oder sehr dick ist. Es kommt nur auf die Bodenverhältnisse und auf die Stoffe an, die mit der Naphtha zugleich zu Tage kommen, ob sie, einer Bodenrinne folgend, in Form eines kleinen Flüsschens oder vielmehr als Ueberzug eines kleinen Flüsschens von ausgeworfenem Wasser weiter schwimmt, oder ob sie um die Ausflussöffnung herum an der Oberfläche eines flachen Thonkegels erhärtet. In letzterem Falle wird sie steinhart, so dass man auf einem solchen Hügelchen wie auf einem Gletscher umhergehen kann, ohne dass die Füsse einen Eindruck hinterliessen. Aber auch die weiter fliessende Naphtha erhärtet zuletzt in eine feste Masse, oder richtiger wohl, es bleibt, nach Verflüchtigung der eigent-

lichen Naphtha, eine feste Masse zurück, welche ihr beigemischt war. Ich habe am Abhange eines Berges, der im Jahre 1852 eine grosse Schlamm-Eruption mit Feuer hatte, ein kleines Flüsschen gesehen, das wie ein Lavastrom sich dahinzog und mit dicker, noch nicht ganz erhärteter Naphtha oder mit werdendem *Kir* angefüllt war. Es scheint mir also, dass dieser erhärtete Rückstand nichts anders ist, als die Substanz, welche unter dem Namen *Kir* gegraben wird, und dass die grossen *Kir*-Gruben, welche man durch eine Art Schürfen ausbeutet, vorweltliche Naphtha-Ansammlungen sind."

Pag. 190. „Bezweifeln kann ich aber nicht, dass der *Neftedegil* von *Tschelekän* mit dem *Kir* Baku's identisch ist. Der erstere hat allerdings mehr Naphtha-Geruch und ist auch weicher, formbarer, allein dieser Unterschied dürfte wohl daher rühren, dass er mehr Naphtha enthält als der gegrabene *Kir*, wenigstens als der, den ich kennen gelernt habe. Auch dieser liess, wie er aus der Erde kam, an den Probestücken noch einigen Naphtha-Geruch erkennen, verlor diesen aber fast vollständig und wurde härter, brüchiger, nachdem er einige Monate an der freien Luft gelegen hatte. Eben so wenig möchte ich bezweifeln, dass er eine Beimischung der unreinen Naphtha ist, welche bei der Verflüchtigung derselben zurückbleibt."

Pag. 191. „Wir haben leider das Verfahren beim Reinigen auch nicht gesehen, weil die Arbeit eingestellt war, man beschrieb aber den sehr einfachen Process so: Die dicke, schmierige Naphtha, wie sie aus dieser Grube gewonnen wird, bringt man in besonders dazu in den Lehm gegrabene Gruben, oder wenn die Reinigung noch vollständiger erreicht werden soll, in Kessel*), — und zündet sie an; die eigentliche Naphtha verbrennt, und der *Kir* oder *Neftedegil* wird durch die Hitze völlig flüssig, die beigemischten Erdtheile fallen nun zu Boden. Man lässt das

*) „Die oben erwähnten grossen Blöcke von *Neftedegil* waren ohne Zweifel in Lehmgruben erstarrt, die andern werden aus den Kesseln gekommen sein." (Anm. des Herrn v. Baer.)

Residuum erkalten und kann dann den unreinen Bodensatz abtrennen, oder man giesst den noch flüchtigen *Neftedegil* von seinem Bodensatze ab, um ihn dann abkühlen zu lassen."

Pag. 192. „Diese Schichten*) sind häufig von dünnen Gängen von jener Substanz durchzogen, die wir *Kir* genannt haben. Aehnliche Gänge müssen aber, wenn auch seltener, in viel grösserer Mächtigkeit vorkommen, denn man findet am Meeresstrande grosse Blöcke, die vorherrschend aus *Kir* bestehen, der hier, wegen der fortwährenden Berührung mit Feuchtigkeit, nicht zu der Härte gelangt, deren er fähig ist, aber doch nicht im Wasser zerrinnt, da er als eine wachsähnliche Masse dieses nicht aufnimmt."

In diesen Citaten wird die auf Tschelekän vorkommende Substanz mit sehr verschiedenen Namen bezeichnet. Ueber die Bedeutung des dafür gebrauchten Wortes führt Herr v. Baer (l. c. p. 191) an: „*Neftedegil* heisst, wie mir Kenner der tatarischen Sprache und des turkmenischen Dialektes sagen, geradezu: naphthalos oder naphthafrei." Ferner sagt darüber neuerdings Eichwald (*Bull. phys. math. XV. No.* 17, *p.* 269): „Die Truchmenen auf Tschelekän nennen sie (die feste Naphtha) „*Neftdä-ghil*" und als Anmerkung fügt er hinzu: „*Neftdä-ghil* heisst im truchmenisch-türkischen Dialekte wörtlich *in der Naphtha Koth* oder *Lehm*, während *Neft-deghil* „*es ist nicht Naphtha*" hiesse, ein Wort, das aber durchaus nicht als *Naphtha-leer* oder *Naphtha-los* zu übersetzen ist, wie mich Mirza Kazem Beg, der selbst aus Dagesthan stammt, versicherte. *Naphthalehm* heisst *Neft-ghil*, ein Wort, das wahrscheinlich am zweckmässigsten für jene Masse zu gebrauchen wäre."

Dies hat mich veranlasst, die Sache nochmals unserem gelehrten Orientalisten Mirsa Kasem Beg vorzulegen, und von ihm bin ich autorisirt, folgendes als seine letzte Meinung mitzutheilen:

„Das arabische Wort *dachil* bedeutet in zusammengesetzten Wörtern ein *Gemenge*, das türkische Wort *degil* aber

*) Thonschichten.

drückt eine Verneinung aus. *Neft-dachil* würde also Naphthagemenge bezeichnen, *Neft-degil* aber eine Subst die keine Naphtha ist. Das persische Wort *gil* heisst w lich übersetzt allerdings *Koth* oder *Schmutz*, aber in sammengesetzten Wörtern kann es auch *etwas festes* deuten, und *Neft-gil* kann ganz gut übersetzt werd *Naphtha in Stücken*, oder mit anderen Worten: *feste Naph* Wenn die Substanz in der That in einer nahen Bezieh zur Naphtha steht, so ist *Neft-gil* die beste und richti Bezeichnung dafür."

Da nun die in Rede stehende Substanz hinsicht ihrer Zusammensetzung die grösste Verwandtschaft der Naphtha hat, so kann man über die Wahl des Nam für sie nicht länger zweifelhaft sein. Im Deutschen wi man *Neft-gil* ganz gut durch Naphthastein wiederge können, allein da diese Bezeichnung zugleich auf den passen würde, so ist es unstreitig besser, auch im D schen den Localnamen beizubehalten.

Das mir von Herrn Baron v. Tornauw mitgethe Stück *Neft-gil* besass alle in obigen Citaten angefüh Eigenschaften; es war specifisch leichter als Wasser schmolz bei ungefähr 75° C. Beim Schütteln mit Aet löste sich davon noch weniger wirklich auf, als vom *geschmolzenen Ozokerit*, allein gleich diesem zertheilte die ganze Masse in ein dünnflüssiges Magma, aus welc sich die aufgeschlämmte flitterartige Substanz nur lang und unvollständig absetzte, und welches sich nur langsam filtriren liess, aber ganz denselben Körper al Aether ungelösten Rückstand zurückliess wie der *ge schmolzene Ozokerit*. Aus diesem Rückstande erhielt durch Auskochen mit 95procentigem Alkohol ebenfalls hellbräunliche Substanz von krystallinischer Textur, alles dieses setzt daher die nahe Verwandtschaft der bei Körper, auf welche ich schon aus ihrem äusseren Anse geschlossen hatte, auch in chemischer Hinsicht ausser a Zweifel. Einen Unterschied zeigen fast nur die ätherisc Auszüge, denn der des *Neft-gils* ist dunkelbraun von Fa und setzt beim Erkälten in einem Gemenge von Eis

asser nur Spuren des obenerwähnten pulverförmigen derschlages ab.

Bei der Destillation des *Neft-gils* erhielt ich zwar ein niger festes Produkt als vom *ausgeschmolzenen Ozokerit*, ein da die Natur der Produkte der Destillation des Ozo-rits im Allgemeinen verschieden ist, je nachdem man ngsam oder rasch destillirt, so kann darauf kein Unter-ied begründet werden. Bei rascher Destillation in einer torte über der Weingeistlampe erhielt ich ziemlich viel ch bei der gewöhnlichen Temperatur festen Produktes, hrend Herr H. Struve, welcher über das *Neft-gil* gleichfalls ige Versuche angestellt, und mir auf meine Bitte eine tiz darüber zur Veröffentlichung hier mitgetheilt hat, l langsamer Destillation vorzugsweise flüssige Produkte hielt. Nach H. Struve enthält das *Neft-gil* ausser orga-cher Substanz kleine Beimengungen von kohlensaurem lke und von Thonerde, welche man durch Schmelzen in t Salzsäure angesäuertem Wasser grösstentheils entfer-n kann. Eine Quantität von 4 Unzen unterwarf er der stillation in einer Glasretorte, welche im Sandbade lag d fast ganz mit Sand bedeckt war. Die schwarze Masse rde bei + 75° C. ungefähr flüssig, bei + 120° destillirte n wenig Naphta ab, dann aber ging bis ungefähr zum edepunkt des Quecksilbers nichts über, und erst als nach m Entfernen des Thermometers die Temperatur noch her stieg, ging die Destillation vor sich. Zuerst wurden bei nur flüssige Oele erhalten, von welchen sich ein einer Theil mit dem anderen Oele nicht mischte, sondern s specifisch schwerer zu Boden sank; erst ganz gegen s Ende der Destillation wurden Produkte erhalten, welche n der Vorlage erstarrten, doch war die Menge derselben n Verhältnisse zu der des flüssigen Oeles sehr unbedeu-end. Von letzterem blieben die zuerst übergegangenen rtionen noch bei — 3° C. flüssig, während die später bergegangenen bei dieser Temperatur gänzlich erstarrten.

Aus den Destillationsprodukten des *Neft-gils* erhielt ich rch Behandeln mit Aether und Auflösen des darin un-elöst gebliebenen in kochendem 95procentigen Alkohol n Präparat, welches von dem aus dem ausgeschmolzenen

Ozokerit auf gleiche Weise erhaltenen nicht zu unterscheiden war, und dieser Umstand liefert einen neuen Beweis für die nahe Verwandtschaft jener beiden Körper.

Gegen Benzin verhält sich das *Neft-gil* dem *ausgeschmolzenen Ozokerit* ganz analog, und wenn auch bei übrigens gleichen Verhältnissen kleine Unterschiede in der Consistenz der Auflösung und in der Masse der gallertartigen Ausscheidungen sich zeigen, so berechtigt auch dieses Verhalten mich zu dem schliesslichen Ausspruche, das *Neft-gil* nicht wesentlich verschieden vom *Ozokerit* ist, und seiner Hauptmasse nach aus der den Ozokerit charakterisirenden Substanz besteht, welche sich durch ihr eigenthümliches Verhalten gegen Aether und durch ihr gallertartiges Ausscheiden aus der Lösung in Benzin auszeichnet. Als ich nach Beendigung der hier dargelegten Untersuchungen noch nach anderen Nachrichten über *Neft-gil*, als den im Periplus und den Caspischen Studien enthaltenen forschte, war ich freudig erstaunt, meine Ansicht schon von Glocker in der oben angeführten Stelle ausgesprochen zu finden, für diese wohl nur aus Völckner's Beschreibung gefolgerte Ansicht ist also nun der Beweis geliefert.

Anders verhält es sich aber mit dem *Kir*, einer schwarzbraunen, harzigen, zähen Substanz, welche sich von meinem Stücke *Neft-gil* schon durch ihr Untersinken in Wasser unterschied; die Untersuchung mehrerer Stücke dieser Substanz, sämmtlich von verschiedenen Fundorten auf der Apscheronschen Halbinsel, und unter ihnen auch der oben erwähnte kleine Ziegelstein, welche mir von meinen Collegen Abich und v. Baer zur Disposition gestellt waren, hat auf das Entschiedenste dargethan, dass dieser *Kir* mit *Neft-gil* nicht identisch ist, indem ihm die den *Ozokerit* charakterisirende Substanz gänzlich fehlt. Uebergiesst man nämlich diesen *Kir* mit Aether, so färbt sich dieser durch Auflösung einer harzigen Substanz in sehr kurzer Zeit tief braun, und durch Schütteln damit wird die Auflösung sehr bald vollendet, wobei von allen ohne Ausnahme eine sehr grosse Menge eines hauptsächlich aus Sand mit mehr oder weniger Thon bestehenden Rückstandes ungelöst blieb. Diesen sammelte ich auf einem Filter, wusch ihn mit

Aether aus und kochte ihn nun mit 95procentigem Alkohol aus; dadurch wurde zwar eine gelblich gefärbte Lösung erhalten, allein aus ihr schied sich beim Erkalten nichts aus, und beim Verdampfen des Alkohols liess sie nur eine kleine Menge einer schmierigen Substanz zurück. Die ätherische Lösung setzte beim Erkälten keine Spur eines pulverförmigen Niederschlags ab und liess beim Verdampfen des Aethers eine harzartige, klebrige Masse zurück, welche sich in kaltem Benzin leicht ohne gallertartigen Rückstand löste. Beim Auskochen des *Kirs* unmittelbar mit 95procentigem Alkohol wurde eine gelbe Lösung erhalten, welche zwar beim Erkalten sich trübte und allmählich an die Wand des Gefässes eine kleine Menge einer harzartigen Substanz in Form kleiner Tröpfchen absetzte, allein keine Spur von der aus *Neft-gil* durch Alkohol ausziehbaren Substanz enthielt.

Ob sich der *Kir* von Tschelekän, dessen Völkner als verschieden vom *Neft-gil* erwähnt, eben so verhält, vermag ich nicht zu sagen, da ich von dort keinen gesehen habe; der von der Apscheron'schen Halbinsel ist aber jedenfalls das, wofür ihn v. Baer und ich glaube auch Eichwald halten, nämlich eingetrocknete dicke, schwarze, mit Sand, Lehm und anderen Unreinigkeiten vermengte Naphta.

Mit dem Namen *Katran*, welchen Völkner als gleichbedeutend mit *Kir* anführt, wird, den Mittheilungen des Herrn Oberst Baron E. B. v. Tiesenhausen zufolge, die schlechteste, nur zur Feuerung anwendbare Sorte des *Kir* bezeichnet. Ein Stück *Katran* aus der Umgegend von Baku, welches mir von ihm zur Untersuchung überlassen wurde, verhielt sich in der That dem Kir ganz gleich, nur waren die erdigen und harzigen Theile nicht gleichmässig gemengt, und die ersteren walteten noch viel mehr vor als im Kir.

Nun bleibt mir nur noch übrig, ganz kurz die Frage über die nächste Entstehung des *Neft-gils* zu berühren. Den oben mitgetheilten Nachrichten v. Baer's und Eichwald's zufolge scheint man annehmen zu müssen, dass dasselbe ursprünglich in der Naphta von Tschelekän auf-

gelöst enthalten sei, und aus ihr entweder durch künstliche Entfernung des Auflösungsmittels erhalten werde, oder auch ohne Zuthun von Menschenhand durch freiwillige Verdampfung desselben entstehe, wodurch die Möglichkeit seines Vorkommens in Nestern, wie es Völkner angiebt, oder in Lagern u. s. w. gegeben wäre. Leider konnte ich nirgends hier Naphta von Tschelekän auftreiben wenn diese aber wirklich *Neft-gil* aufgelöst enthielte, so scheint es mir nicht unwahrscheinlich, dasselbe von einem unterirdischen Ozokeritlager abzuleiten, durch welches die Naphta ihren Weg nähme, nur müsste die Auflösung des Ozokerits einigermaassen durch Wärme unterstützt sein und durch weisse Naphta bewirkt werden, denn die Bestandtheile der schwarzen dicken Naphta, aus welcher der *Kir* entsteht, finden sich im *Neft-gil* entweder gar nicht oder doch nur in ungemein kleiner Menge vor. Diese meine Muthmassung über die nächste Entstehung des *Neft-gils* hat nun unerwartet eine Stütze gefunden in der Auffindung eines kleinen Gerölles auf Tschelekän, welches alle Eigenschaften des natürlichen Ozokerits besitzt. Herr v. Tiesenhausen, welcher gleichzeitig mit Herrn v. Baer Tschelekän besuchte, war nämlich so freundlich mir einige Gerölle zu zeigen, welche er an der Küste jener Insel einige Faden vom Ufer aufgelesen und mitgebracht hat, und unter diesen befand sich ein linsenförmiges Stück wirklicher *Ozokerit* von ungefähr 1 Zoll im Durchmesser und $^1/_4$ Zoll Dicke. Diesen interessanten Fund war Herr v. Tiesenhausen so gütig mir zu überlassen, und ich habe durch Untersuchung eines kleinen Theiles davon seine Identität mit *Ozokerit* ausser allen Zweifel gesetzt, den Rest aber dem Mineraliencabinete unserer Akademie übergeben.

Dass das Vorkommen von *Ozokerit* nicht blos auf Tschelekän beschränkt ist, sondern auch auf der Westküste des Caspischen Meeres statthaben muss, dafür kann ich einen Beleg anführen. Herr v. Baer hat nämlich aus Baku ein Stück einer hauptsächlich aus sehr dichtem und specifisch schwerem, blaugrauen Thone bestehenden Substanz mitgebracht, welches ihm von dem dortigen Comman-

[illegible]anten Oberst Hoven als ein in Folge von Nachforschun-[illegible]en nach *Kir* aufgefundenes Produkt der dortigen Gegend [illegible]mitgetheilt worden ist. Dieses Produkt besteht aus hori-[illegible]ontalen, von einigen vertikalen durchsetzten und nach [illegible]llen Richtungen mannigfach zerspaltenen Schichten, und [illegible]erfällt beim Zerbrechen oder durch leichtes Schlagen mit [illegible]em Hammer in eine Menge kleiner, unregelmässiger [illegible]acher Stückchen; auf allen diesen findet sich ein sehr dünner, bräunlicher Ueberzug vor, welcher an einzelnen Stellen dicker ist, und sich dort bei der Betrachtung mit der Loupe deutlich als sehr kleine, unregelmässige, von einer braunen, harzartigen Substanz gebildete Flecken erkennen lässt. Durch die Behandlung dieses Produktes mit Auflösungsmitteln habe ich mich nun auf das vollkommenste überzeugt, dass jener Ueberzug von *Ozokerit* herrührt. Durch Auskochen mit Benzin erhielt ich eine gelbliche Lösung, welche nach dem Abdestilliren des grössten Theiles des Benzins beim Erkalten zu einer gallertartigen Masse erstarrte; diese auf ein Filter gebracht und mit Benzin ausgewaschen verhielt sich gegen Alkohol und Aether vollkommen so wie die den *Ozokerit* charakterisirende Substanz. Die Menge des in jenem Produkte enthaltenen *Ozokerits* ist aber überaus gering, und ich glaube, dass sie nur als Rückstand einer verdünnten Auflösung desselben in weisser Naphta betrachtet werden kann, von welcher der Thon einstmals durchdrungen gewesen ist. Leider ist der Fundort des Produktes Herrn v. Baer nicht bekannt, ich werde ihn aber zu erfahren suchen.

Ozokerit kommt auch in der *Kabarda* vor, von wo mir College Abich ein Stückchen mitgetheilt hat, welches zwar etwas weicher ist als der moldauische, aber sonst ihm in jeder Hinsicht gleicht.

Es ist nun höchst wünschenswerth, dass dem Vorkommen des Ozokerits auf Tschelekän sowohl, als auch in der Gegend von Baku, weiter nachgeforscht werde, und da man jetzt zu beabsichtigen scheint, das *Neft-gil* technisch auszubeuten, so können wir hoffentlich bald näheren Aufklärungen über alle dasselbe betreffenden Fragen ent-

gegensehen. Mich wird man durch gütige Mittheilung aller auf diesen Gegenstand bezüglichen Notizen und Materialien zu grossem Danke verpflichten.

LVIII.

Ueber Aufnahme des Quecksilbers und dessen Verbindungen in den Körper.

Die Untersuchungen, welche Dr. C. Voit über das Verhalten des Quecksilbers und mehrer seiner Verbindungen gegen gewisse Reagentien angestellt hat (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIV, 341) führen ihn zu dem Schluss, dass im thierischen Organismus alle Quecksilberpräparate, sofern sie wirken, in Sublimat verwandelt werden, dass aber die eigentlich medicinische Wirkung dem Quecksilberalbuminat zukommt, und dass das Endprodukt aller Zersetzungsphasen das Quecksilberoxydalbuminat ist, welches als die schwerst zersetzbare Verbindung am schwierigsten aus dem Körper zu entfernen ist. Die Experimente, aus denen diese Schlüsse gewonnen wurden, sind nachstehend im Wesentlichen mitgetheilt.

Das hauptsächlichste Salz für die Ueberführung unlöslicher Quecksilberverbindungen im Körper ist wohl Kochsalz, als das über alle andern in Quantität überwiegend vorhandene, doch mag man das Chlorkalium nicht ausschliessen. Vindicirt man von Haus aus den löslichen Quecksilberoxydverbindungen die unmittelbare Resorbirbarkeit, so ist die der unlöslichen Oxydverbindungen nicht minder leicht zu erwarten, da diese mit Chlornatrium sich sogleich in Sublimat umsetzten. Die unlöslichen Oxydulverbindungen, so wie das Metall, schienen den meisten Forschern der Umwandlung durch Kochsalz in eine lösliche Verbindung in so fern nicht zugänglich, als die Lösung des Chlornatriums im Organismus zu verdünnt sei, um das entstandene Quecksilberchlorür in Chlorid überzufüh-

ren. (Oettingen, *de ratione qua calomelas mutetur in tractu intestinali. Dorpat* 1848.) Des Verf. Versuche aber erklären die Aufnahme des Quecksilbers aus unlöslichen Verbindungen durch Chlornatrium dennoch.

I. Wird Calomel mit gesättigter Kochsalzlösung und Luft geschüttelt, so enthält die Flüssigkeit nach einigen Tagen Quecksilberoxydsalz, sie giebt mit Ammoniak, Kali und kohlensaurem Kali einen weissen Niederschlag, mit Zinnchlorür einen grauen. Eben so verhielten sich gegen die Kochsalzlösung das Jodür, *Mercur. solub. Hahnemanni* und auch das Quecksilbermetall nach 10—12 Tagen.

Wird eine Kochsalzlösung, die 1 Grm. Salz in 100 C. C. Wasser enthält, mit regulinischem Quecksilber oder Calomel 24 Stunden digerirt, so ist die Anwesenheit von Quecksilber im Filtrat kaum nachweisbar, deutlich dagegen noch bei Anwendung von Oxyd, Jodür und Jodid. Wird aber geschlagenes Blut, mit Kochsalz vermischt, während 24 Stunden mit Calomel oder Quecksilber häufig geschüttelt, so ist in dem Filtrat nach Zerstörung der organischen Substanz die Anwesenheit des Quecksilbers unzweifelhaft zu constatiren; 0,804 Grm. HgCl mit 5 Grm. NaCl und 50 Grm. Wasser gaben nach 36 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur 0,008 Grm. gelösten Sublimat, während dieselben Mengen unter Zusatz von Blut zum Wasser 0,0244 Grm. Sublimat lieferten. Diese augenscheinlich verstärkte Wirkung schreibt der Verf. einer Ozonisation zu, beim Quecksilbermetall durch dieses selbst und zugleich durch die Blutkörperchen, beim Calomel blos durch letztere, auf deren oxydirende Wirkung auch Schönbein schon aufmerksam gemacht hat. Bei dieser Ozonisirung würde demnach ein Theil des Chlornatriums zerlegt, dessen Chlor an Calomel tritt, während das Natrium zu Natron wird.

II. Es giebt aber auch noch eine zweite Substanz im Organismus, die zu einer schnellen Sublimaterzeugung verhilft, und diese ist Eiweiss. Wenn man Wasser und flüssiges Hühnereiweiss mit etwas Calomel 36 Stunden sich selbst überlässt, so wird letzterer an der Oberfläche grau und im Filtrat lässt sich nach Zerstörung des Eiweisses Quecksilber in ansehnlicher Menge nachweisen. Ganz

eben so wirkt der sauer reagirende Magensaft eines Hundes für sich oder mit 1 Grm. Kochsalz (auf 30 C. C. Saft) vermischt.

Salpetersaures Quecksilberoxydul zersetzt sich mit Eiweiss und Kochsalzlösung ebenfalls, aber es scheiden sich nur wenig Quecksilberkügelchen aus.

Nimmt man statt Eiweisses geschlagenes Blut, so ist in den vorerwähnten Fällen nur schwache oder keine Reduction zu bemerken.

Die Zersetzung, welche hierbei mit dem Calomel vor sich geht, ist, wie das Mikroskop ausweist, von Entstehung schwarzer Partikelchen (Schwefelquecksilber?) und Metallkügelchen begleitet, und es ist dies chemisch zu deuten durch die Formel $\dot{H}gCl, NaCl$ und $O = 2HgCl$ und $\dot{N}a$. Daher rührt die alkalische Reaction der Lösungen, die der Verf. constatirt hat.

III. Diese Thatsache ist so auffallend, dass man für die Beständigkeit einer Sublimatlösung in Gegenwart von Natron sich nach aufklärenden Experimenten umsehen musste und deren hat der Verf. folgende ausgemittelt.

Wenn zu einer verdünnten Sublimatlösung, die deutlich sauer reagirt, sehr vorsichtig von einer verdünnten Natronlösung tropfenweis gesetzt wird, so entsteht anfangs keine Trübung, dann Opalescenz und Absatz weisser Flocken, die an der Luft gelblich und nachher röthlich werden, und bei weiterem Zusatz der Natronlösung schnell ins Gelblichrothe übergehen, während fernerhin ein dunkelrothes Pulver fällt. Bis zu diesem Moment ist die Lösung aus der sauren Reaction, die sie bei Fällung des weisslichen Niederschlags hatte, in die neutrale übergegangen. Fügt man nun weiter Natron hinzu, so tritt alkalische Reaction ein und der rothe Niederschlag wird bleibend pomeranzengelb. Die Erklärung ist diese: der erste weisse Niederschlag, welcher bei 100° C. ein zartes gelbliches Pulver darstellt, besteht aus $4HgCl + 7\dot{H}g$, entsprechend

		Berechnet.
Cl	11,13	10,94
Hg	85,09	84,75
O	3,78	4,31

Das rothbraune Pulver ist das schon anderweit bekannte Oxychlorid $HgCl + 3\dot{H}g$, dessen Darstellung am besten gelingt, wenn eine mit Kochsalzüberschuss versetzte Sublimatlösung durch Natron gefällt wird.

Der pomeranzengelbe Niederschlag endlich ist reines Quecksilberoxyd.

IV. Wird zu einer Sublimatlösung Kochsalzlösung gesetzt, so hört bei einer gewissen Menge die saure Reaction auf, und man kann nun bei hinreichender Verdünnung durch Natron alkalisch machen, ohne dass Fällung eintritt. Bei Zusatz von mehr Natron entstehen allmählich die Fällungen nach einander, wie vorher angeführt ist, nur scheint bei Anwesenheit einer gewissen grossen Menge Kochsalz überhaupt kein Oxyd, sondern nur das rothe Oxychlorid fällbar zu sein (nämlich bei 4 C. C. gesättigter Kochsalzlösung auf 2 C. C. bei 14° C. gesättigter Sublimatlösung). Und wenn noch viel Kochsalz vorhanden ist, während schon rothes Oxychlorid sich ausgeschieden hatte, so geht dieses durch Umschütteln wieder in das weisse Oxychlorid über.

Das Kochsalz verhindert also oder verzögert die Fällung des Sublimats durch Natron und dieses beruht auf der Bildung von Doppelchloriden, deren eines schon von Bonsdorff und Schindler auf andere Art dargestellt wurde, $NaCl + 2HgCl$, während das andere, $NaCl + HgCl$, nach J. Davy's Angabe nicht, aber nach der später anzuführenden Methode leicht zu erhalten war.

Die Löslichkeit des Sublimats in gesättigter Kochsalzlösung ist an 24 mal grösser als in Wasser und vielleicht hilft dieselbe mit zur leichtern Ueberführung aller Quecksilberverbindungen in das Chlorid.

V. Wird eine gesättigte Kochsalzlösung mit Sublimat gesättigt und hierauf wieder mit trocknem Kochsalz — denn sie nimmt dann wieder ziemlich viel davon auf — so tritt ein Moment ein, wo die ganze Flüssigkeit zu einem dicken Krystallbrei seideglänzender Nadeln, $NaCl + 2HgCl$, erstarrt. Diese trocknet man über Schwefelsäure, da sie bei 100° schon schmelzen. Sie sind in Wasser und

Weingeist sehr leicht löslich. Die wässerige Lösung reagirt sauer, nach Zusatz von Kochsalzlösung neutral, und verhält sich wie die Lösung, von der oben IV die Rede war. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Weingeist werden die Krystalle sehr schön und rein. Analyse:

	Gefunden.	Berechnet.	Atome.
NaCl	17,98	17,76	1
Hg	60,77	60,70	2
Cl	32,27	32,32	3

Wenn der Lösung dieses Salzes noch Kochsalz zugefügt wird, so scheiden sich beim freiwilligen Verdunsten anfangs reguläre Krystalle von Chlornatrium aus, dann lange durchsichtige Prismen. Diese sind deliquescirend, reagiren neutral und bestehen aus NaCl + HgCl, in 100 Th.:

			Berechnet.	Atom.
Hg	52,07	52,02	51,54	1
Cl	36,14	35,73	36,54	2

Beim Abdampfen in der Wärme zersetzt sich das Salz leicht in Kochsalz und die erste Verbindung.

VI. Dass regulinisches Quecksilber nach längerer Zeit in concentrirter Kochsalzlösung sich löst, ist oben (I) erwähnt. Wenn dabei Luft Zutritt hat, bildet sich ein weissgraues Pulver, welches allen Reactionen nach Calomel ist; bei Luftabschluss geschieht diess nicht. Das gelöste Quecksilber ist als Chlorid vorhanden, mit dem Ueberschuss des Kochsalzes zu NaCl + HgCl vereinigt und die Lösung reagirt alkalisch in Folge des aus NaCl entstandenen Natrons.

VII. Frische graue Salbe enthielt nach dem Verf. Quecksilberkügelchen von 0,0126—0,00096 Par.-Lin. Grösse, auch unmessbar kleine. In alter Salbe werden die Kügelchen eckig, schwarz und glanzlos und die übrige Fettmasse enthält feine Körner und durchsichtige Krystalle. Die alte Salbe reagirt sauer und giebt an Aether eine sehr bemerkbare Menge einer Quecksilberverbindung ab, die nach Zerstörung des Fettes sich nachweisen lässt. Der Rückstand von der Aetherextraction giebt an Schwefelsäure keine merkbare Spur eines durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalls ab. Daraus schliesst der Verf., dass in alter *Salbe nicht*, wie Bärensprung (s. dies. Journ. L, 21)

annimmt, Quecksilberoxydul frei vorhanden sei, sondern wie Donovan (Schweigger, XXVIII, 291) behauptet, in Verbindung mit Fettsäure, wofür die hellere Farbe derselben spricht. Die kräftigere Wirkung alter Salbe soll auf dem fettsauren Oxydul beruhen, welches sich mit dem Kochsalz in Chlorür umsetzt und letzteres wird schneller in Sublimat übergeführt, als metallisches Quecksilber. Nichtsdestoweniger muss auch die Einwirkung des Kochsalzes auf das Metall einer frischen Salbe eine viel intensivere sein, als die auf das Metall in den oben angeführten Versuchen, da sich die Oberfläche des fein zertheilten Metalls in der Salbe, nach dem Durchmesser der Kügelchen und dem spec. Gewicht des Metalls berechnet, gegen 534 mal grösser herausstellt, als die Oberfläche desselben Gewichts Quecksilber in einer Kugel vereinigt. Auch scheint die Umänderung des Metalls ziemlich schnell vor sich zu gehen, da der Verf. in einer Haut, die vorher grüne, dann graue Salbe eingerieben bekam, die Metallkügelchen als solche nicht mehr zu erkennen vermochte, sondern nur eine Unzahl kleiner schwarzer Körnchen.

VIII. Quecksilberoxyd zerlegt sich in Kochsalzlösung sehr bald, fast augenblichlich tritt alkalische Reaction ein (Ḣg und NaCl = HgCl und Ṅa) und das Filtrat enthält bedeutende Mengen Quecksilber.

Quecksilberjodid löst sich leicht in überschüssigem Chlornatrium, weil Doppelverbindungen entstehen, die Lösung reagirt neutral. Höchst wahrscheinlich entsteht Sublimat und Jodkalium, wenigstens zu einem Antheil.

Die andern Oxydverbindungen, welche für sich löslich sind, zerlegen sich mit Chlornatrium augenblicklich unter Bildung von Chlorid.

Bei den Quecksilberoxydulverbindungen, die sich gleich dem Calomel schliesslich in Sublimat verwandeln, dauert die Ueberführung natürlich länger als bei den Oxydverbindungen, da zur Umsetzung Sauerstoff der Luft mitwirken muss (z. B. ḢgJ, 2NaCl und O = 2HgCl, NaJ und Ṅa).

Der Verf. theilt daher die Quecksilberpräparate in Bezug auf ihre therapeutische Wirkung in die langsam wir-

kenden (Oxydulsalze) und schnell wirkenden (Oxydverbindungen).

IX. Das schliesslich aus allen Quecksilberpräparaten entstehende Chlorid wird im Blut zu Albuminat. Dieser in Wasser fast unlösliche Körper löst sich leicht in Ueberschuss von Eiweiss und auch von Kochsalz; letztere Lösung reagirt alkalisch und giebt beim Kochen einen flockigen Niederschlag von Eiweiss mit nur wenig Quecksilber, das Filtrat reagirt noch schwach alkalisch und enthält das meiste Quecksilber.

Der Verf. hat ermittelt, wie viel Chlornatrium zur Lösung des Albuminats erforderlich ist. Es wurde Hühnereiweiss mit überschüssigem Sublimat gefällt, der Niederschlag ausgewaschen und mit gesättigter Kochsalzlösung versetzt, worin sich ein Theil löste. Die Lösung, mit Essigsäure gekocht, schied das Eiweiss ab, und im Filtrat wurde Chlor, Quecksilber und Natron bestimmt. In 5 C. C., welche 0,8209 bei 100° getrockneten Rückstand liessen, waren enthalten:

0,1282	Grm.	Eiweiss
0,0306	„	Quecksilber
0,3993	„	Chlor
0,2616	„	Natrium
0,0024	„	Verlust = Sauerstoff auf 0,0306 Hg.

Da alles Chlor nur ausreicht, das Natrium zu sättigen, so muss man das Quecksilber als Oxyd anwesend denken, und dann braucht 1 Th. Quecksilberoxydalbuminat 4,1 Th. Kochsalz zur Lösung.

Das Quecksilberchlorid setzt sich also im Körper in Quecksilberoxyd-Eiweiss um und dieses ist die letzte und beständigste Verbindung, die der Verf. in Kochsalz gelöst lange Zeit ohne Fäulniss aufbewahren konnte, und welcher der Quecksilbergehalt zukommt, den Gorup noch in einer Leiche nachweisen konnte, welche 1 Jahr lang vor dem Absterben kein Quecksilberpräparat mehr genossen hatte.

Obwohl aber Quecksilberpräparate nach dem Bisherigen schliesslich in ein einziges Endprodukt übergehen, so ist es doch augenscheinlich nicht gleichgültig, welche Art

Präparat (oben VIII) man giebt. Ist zur Heilung einer bestimmten Krankheit eine gewisse Menge Sublimat nöthig, die auf einmal tödten würde, so vertheilt man sie oder verschafft sie allmählich durch andere Präparate. Es kommt darauf an, wie viel Sublimat sich in einer gegebenen Zeit aus einem andern Quecksilberpräparat bilden kann und darnach werden letztere in verschiedene Kategorien zerfallen.

LIX.

Einige Eigenschaften der Ackerkrume.

Die bemerkenswerthen Versuche über Absorptionsfähigkeit des Ackerbodens für Düngerbestandtheile, welche Thom. Way (*Journ. of the royal agricul. Society of England. XXV*, 313) zu dem Schluss führten, dass Thon- und Kalksilicate chemisch die löslichen Salze bänden, sie unlöslich machten und demnach ihrer weitern Verbreitung im Boden vermittelst Wasser ein Ziel setzten, haben vermöge der wichtigen Folgerungen, die sich weiter daraus ergaben, J. v. Liebig zu einer neuen Reihe von Experimenten veranlasst (Ann. d. Chem. u. Pharm. CV, 109), deren Resultate die bisherige gangbarste Ansicht über die Aufnahme der Mineralbestandtheile Seitens der Pflanzen unhaltbar erscheinen lassen.

Wenn auch Way's Ansichten über die Ursache der Absorptionsfähigkeit des Bodens nicht allgemein gültig sind, da z. B. reines Thonerdehydrat noch grössere absorbirende Kraft besitzt, als Thonerdesilicate, so steht doch überhaupt die Absorptionsfähigkeit der Ackerkrume oder des cultivirbaren Bodens fest und zwar, wie der Verf. durch nachstehende Versuche erhärtet, unabhängig von deren chemischer Zusammensetzung. Das Unlöslichwerden der durch den Dünger oder sonst wie zugeführten Nahrungsbestandtheile im Ackerboden führt nun nothwendig zu dem Schluss, dass die Pflanzen nicht, wie bisher, ziemlich all-

gemein angenommen wurde, ihre Nahrung aus dem Boden in Gestalt gelöster Bestandtheile erhalten, sondern dass die Wurzeln derselben in noch nicht ermittelter Art das sie umgebende Wasser befähigen, gewisse Mineralbestandtheile zu lösen, die es sonst nicht aufnimmt. Es folgt ferner, dass eine Beziehung stattfinden muss zwischen der Wurzeloberfläche, der Menge der aufgenommenen Summe der mit der Wurzeloberfläche in Berührung befindlichen absorbirbaren Mineralbestandtheile, vorausgesetzt nämlich, dass das blosse oder mit Kohlensäure angeschwängerte Regenwasser nicht im Stande sei, von den unlöslichen Salzen so viel innerhalb einer Vegetationsperiode zur Lösung zu bringen, als man zur wesentlichen Theilnahme an der Beförderung des Pflanzenwachsthums voraussetzen muss. Dass Letzteres in der That nicht der Fall sei, lehren die Analysen der Drainwasser und anderer dem cultivirbaren Boden entströmenden Gewässer.

So wie aber die mit künstlich zugeführten Mineralbestandtheilen (Dünger) bearteten Ackerkrumen sich verhalten, analog müssen es die cultivirbaren Boden für sich. Denn der Dünger, welcher identisch ist mit den im Boden vorhandenen Nahrungsbestandtheilen, ist doch nicht die Ursache, sondern die Bedingung zur Erhaltung der Fruchtbarkeit. Werden also die Düngerbestandtheile nicht in gelöster Form den Pflanzen zugeführt, so kann dieses von den ursprünglich vorhandenen Nahrungsbestandtheilen des Bodens noch weniger angenommen werden. Anders stellt sich natürlich die Art der Ernährung bei den auf dem Wasser lebenden Pflanzen, welche mit dem Boden in gar keine Berührung kommen. Davon weiter unten.

Die Versuche, welche der Verf. rücksichtlich der Absorption angestellt hat, betreffen verschiedene Bodenarten und verschiedene Salze, unter lezteren namentliche Kalisalze und Phosphate der Erden. Im Allgemeinen verfuhr man so: ein 300 C. C. Wasser fassender Stechheber wurde mit der Erde angefüllt und dann ein mehrfaches Volum der Salzlösung durchfiltriren gelassen; im Filtrat wurden die nicht absorbirten Theile quantitativ bestimmt.

Die zur Anwendung gekommenen Bodenarten waren:

A. Drei Ackererden aus Ungarn a. *Cucuritza Batrin*, b. *Alba dolina* und c. *Funtmulay*, alle drei reich an Thon, braungrau, zerrieben von unfühlbarer Feinheit, mit Wasser plastisch, ohne Sand, beim Schlämmen nur wenige Körnchen gebend, die sich mit Aufbrausen in Säuren lösten; gebrannt blass ockergelb, innen schwarz, in starkem Feuer schmelzend. 1000 C. C. wogen durchschnittlich 1232 Grm.

B. Sechs Erden aus der Havannah (Tabakboden), Gemenge von Thon und Kalk, theilweise auch Sand. a. grau, b. gelb, c. roth, mager, enthält 57 p. C. kohlensauren Kalk, d. roth, e und f. grau.

C. Lehmboden von Bogenhausen (brauchbar zum Ziegelbrennen), giebt an Wasser kaum Spuren Kalks ab.

D. Kalkhaltiger Lehmboden von Weihenstephan.

E. Drei Sorten Kalkboden aus der Umgebung Münchens und von Schleissheim.

F. Gartenerden a. aus dem botanischen Garten Münchens, b. aus dem Hausgarten des Verf., reich an Kalk, c. aus Münchens Umgebung mit 31,8 p. C. kohlensauren Kalk.

G. Walderde, enthielt 30,9 p. C. verbrennliche Substanzen.

Versuche mit schwefelsaurem Kali. Je 1 C. C. der Lösung enthielt 0,001 Grm. Salz, in 1000 C. C. waren 0,541 Grm. Kali.

Es hatten absorbirt aus 1000 C. C. der Salzlösung

Bodenarten.	Kali in Grm.	in p. C. vom Gehalt d. ursprüngl. Lösung.
A.	0,5354	98,97
C.	0,518	95,7
F b.	0,525	97,04

Wurde das Filtrat ein zweites Mal auf die Erde gegeben, so verlor es seinen Kaligehalt vollständig.

Lösungen von *Salpeter* und *Chlorkalium* büssten schon beim ersten Durchgang durch die Erden ihren Kaligehalt

fast gänzlich ein und beim Chlormetall zeigte es sich, dass der Boden seine Absorption nur auf das Kali, nicht auf das Chlor ausübt; statt des Kalis fand sich eine beträchtliche Menge Kalk und Bittererde im Filtrat.

Dass sich die Ammoniaksalze wie die Kalisalze verhalten, hat schon Way nachgewiesen und der Verf. ebenfalls erprobt.

Versuche mit Natronsalzen. 1. In 1000 C. C. waren gelöst 2 Grm. salpetersaures Natron = 0,732 Natron. 2. In 1000 C. C. gelöst 2 Grm. schwefelsaures Natron = 0,876 Natron. Es entzog 1000 C. C.

	aus 1.		aus 2.	
Boden-art.	Natron in Grm.	p. C. der ursprüngl. Lös.	Natron in Grm.	p. C. der ursprüngl. Lös.
C.	0,393	53,7	0,461	52,6

Vom Kochsalz hält die Ackererde kein Chlor, aber einen Theil Natrium zurück, und an dessen Stelle findet sich im Filtrat Kalk und Magnesia.

Mistjauche, welche in 125 C. C. 0,0867 Grm. Kali und 0,0168 Grm. Natron enthielt, verlor durch 300 C. C. Ackererde 0,081 Grm. Kali und 0,005 Grm. Natron, aber sämmtliches kohlensaures Ammoniak.

Versuche mit kieselsaurem Kali. Die Ermittelung des absorbirten Salzes geschah mittelst Curcumapapier, da dieses durch die schwach alkalische Reaction anzeigte, ob die Erde von der neu aufgegossenen Portion Wasserglaslösung noch etwas aufgenommen hatte. Von einer Lösung die in 1000 C. C. 1,166 Grm. $\dot{K}$ und 2,78 Grm. $\ddot{S}i$ enthielt, brachten 4 C. C. in 100 C. C. Wasser eine schwache deutlich bemerkbare alkalische Reaction hervor. Zu den Versuchen diente sowohl die eben erwähnte Wasserglaslösung, als auch eine solche, die in 1000 C. C. 1,183 Grm. Kali enthielt.

Es absorbirten aus dem Wasserglas:

1000	C. C.	Erde	F. c.	2,344	Grm.	Kali.
„	„	„	„	2,294	„	„
„	„	„	D.	2,601	„	„
„	„	„	C.	2,366	„	„
„	„	„	F. a.	2,206	„	„
„	„	„	A. a.	3,377	„	„
„	„	„	A. b.	3,294	„	„
„	„	„	A. c.	3,177	„	„
„	„	„	B. a.	1,805	„	„
„	„	„	B. b.	1,251	„	„
„	„	„	B. c.	2,266	„	„
„	„	„	B. d.	2,092	„	„
„	„	„	B. e.	1,431	„	„
„	„	„	B. f.	1,360	„	„

Die Absorption der Salze durch Ackererden ist demnach sowohl ein mechanischer als chemischer Process und hängt, wie die Versuche zeigen, nicht allein von der Zusammensetzung des Bodens ab. Da statt des absorbirten Kalis das Wasser Kalk und Magnesia aufnimmt und die Absorption sich wesentlich auf die Basis beschränkt, so ist es wahrscheinlich, dass die Bindung des Alkalis im Boden nicht eintreten würde, wenn der Säure nicht dafür eine andere Basis dargeboten würde. Aber die Absorption des Alkalis ist auch nicht proportional der im Boden anwesenden Quantität der andern Basis, sonst würde kalkreicher Boden mehr Kali absorbiren als kalkarmer, sie ist auch nicht abhängig vom Thonerdesilicat, denn thonreicher und thonarmer Boden nehmen nahezu gleich viel Kali auf (s. oben Versuche F. c., C. und B. c.).

Das absorbirende Vermögen kommt sowohl dem Thon als dem kohlensauren Kalk *von gewisser physikalischer Beschaffenheit* zu. Während ein Stück poröser Kalkstein bekanntlich aus dem Wasserglas in verdünnter Lösung viel kieselsaures Kali bindet, ist dies bei fein pulverisirter Kreide nur in geringem Maasse der Fall, und die Erde B. c. nimmt 22 mal so viel auf als die Kreide. Aber auch Thonerdehydrat hat sehr starkes Absorptionsvermögen und es lässt sich aus den Versuchen des Verf. berechnen, dass das-

selbe etwa 7 mal mehr Kali aus dem Wasserglas aufnimmt, als die Erde B. a. In den Ackererden dürfte auch dieser Bestandtheil bei Schätzung der Absorptionskraft Berücksichtigung verdienen.

Die Kieselsäure wird von der Ackererde nicht in gleicher d. h. dem Kali stöchiometrisch correspondirender Menge aufgenommen. Dies lehren folgende Versuche mit einer Lösung, die in 1000 C. C. 1,166 Grm. Kali und 2,780 Grm. Kieselsäure enthielt.

Es absorbirten d. Erden	Kali in Grm.	Kieselsäure in Grm.	Es blieben in Lösung: Kali Grm.	Kiesels. Grm.
G.	0,951	0,015	0,215	2,765
E.	1,148	2,007	0,018	0,773
F. a.	1,055	1,081	0,111	1,699
F. b.	—	2,425	0,018	0,355
A. b.	1,152	2,644	0,014	0,136

Die Filtrate von G. (schwach sauer reagirend) F. a. und C. waren braun gefärbt und die darin vorhandenen organischen Stoffe konnte man leicht als die nächste Ursache der geringen Absorptionsfähigkeit dieser Erden für Kieselsäure betrachten. Dies bestätigte sich auch in so fern, als der an verbrennlichen Substanzen reichere Boden A. b. (mit 9,84 p. C. organischen Substanzen) kaum halb so viel Kieselsäure aufnahm, als B. c. (mit 5,5 organischen Substanzen). Indessen verhielten sich die beiden Erden F. a. und F. b. bei nahezu gleichem Gehalt an organischer Substanz doch sehr ungleich gegen die Kieselsäure des Wasserglases und es stellte sich heraus, dass bei der Absorption der Kieselsäure auch der Kalkgehalt des Bodens eine wesentliche Rolle spiele. Denn die mit 10 p. C. geschlämmter Kreide vermischte Erde G. absorbirte jetzt 1,060 Kali und 1,140 Kieselsäure, während sie für sich allein (s. oben) nur 0,951 Kali und 0,015 Kieselsäure aufgenommen hatte. Und als dieselbe Erde G. mit Kalkmilch neutralisirt wurde, entzog sie von 3,230 Grm. Kieselerde im Liter 3,169 Grm. und von 1,277 Kali 0,987 Grm.

Werden die Erden geglüht, so scheinen sie keine Kieselsäure mehr zu absorbiren, wenigstens verhielt sich C. so, und es ergiebt sich daraus der Schluss für die Wichtigkeit der vegetabilischen Ueberreste in dem Boden rück-

:htlich der Kieselsäureassimilation der auf ihm wachsen- n Halmpflanzen und vielleicht ist daraus auch das Vor- mmen kieselsäurereicher Pflanzen in Sümpfen erklärlich.

Aus den erwähnten Thatsachen zieht der Verf. den hluss, dass das Kali den meisten Pflanzen in einerlei ıstand zur Aufnahme dargeboten wird.

Versuche mit kieselsaurem Natron. Die angewandten Lö- ngen enthielten in **1000** C. C. theils **0,932** Grm., theils 243 Grm. Natron.

Es absorbirten die Erden:

1,292 Grm. Natron.
b. **1,366** „ „
1,440 „ „
1,490 „ „ (von Schleissheim, Versuchsfeld).

Die kräftige Absorption des Ammoniaks, selbst in hö- rer Temperatur, erhellt aus dem fruchtlosen Versuch, ılchen ein Fabrikant machte, um mittelst Ammoniak ılachit und Lasur aus dem Kupferschiefer auszuziehen. verschwand das Ammoniak im Erz und das conden- te Wasser hatte kein Ammoniak und kein Kupferoxyd Lösung. Vielleicht können manche Thonsorten dazu die- n, Ammoniak aus sehr verdünnten Lösungen aufzuneh- en. Harnstoff wird von Ackererde nicht aufgenommen.

Versuche mit phosphorsauren Erden. Aehnlich wie gegen ılı- oder Ammoniaksalze verhält sich Ackererde gegen ösungen der Phosphate von Kalk, Magnesia und Ammo- ak-Magnesia, aber es wird umgekehrt wesentlich die ıosphorsäure gebunden. Es wurde Kalkwasser mit Phos- ıorsäure neutralisirt und der Niederschlag in mit Kohlen- ıure gesättigtem Wasser gelöst. Dasselbe geschah mit em Ammoniak-Magnesia-Phosphat.

Das Kalkphosphat befand sich in **1000** C. C. zu **0,610** Grm.

Es absorbirten annähernd.

1000	C. C.	Erde	C.	**1,098**	Grm.	Phosphat.
„	„	„	F. b.	**0,976**	„	„
„	„	„	D.	**0,976**	„	„
„	„	„	E.	**0,976**	„	„

Der Kalkgehalt des Filtrats war derselbe wie zuvor nd es hatte das kohlensaure Wasser, während ihm das

Phosphat entzogen wurde, dafür kohlensauren Kalk aufgenommen. Durch geschlämmte Kreide wird dem kohlensauren Wasser das Kalkphosphat nicht entzogen.

Aehnliches Verhalten zeigten die Bodenarten gegen phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, und zwar verschwanden gleichzeitig die beiden Basen sammt der Phosphorsäure aus der Lösung und diese enthielt dafür reichliche Quantitäten Kalk, die jedoch weder unter einander bei den verschiedenen Bodensorten, noch zu dem früher gelösten Phosphat in irgend einfacher Beziehung standen. Durch geschlämmte Kreide wird aus der kohlensauren Lösung des Phosphats die Magnesia nicht ausgeschieden und Kalk nicht aufgenommen.

Nach dem Bisherigen stellt sich heraus:

Dass Kali, Ammoniak und Phosphorsäure — drei der wesentlichsten Nahrungsbestandtheile für Pflanzen — durch Schichten von der Dicke unserer gewöhnlichen Ackerkrume aus ihrer Lösung fast völlig niedergeschlagen und unlöslich gemacht werden. Kohlensaures Wasser mag kleine Antheile dieser Stoffe lösen, aber die Lösung kann sich nicht weit fortbewegen, ohne das Gelöste wieder zu verlieren, es sei denn, dass die Ackerkrume vollständig mit den fraglichen Substanzen gesättigt ist. Den Beleg dafür liefert die Untersuchung der Fluss-, Quell- und Drain-Wasser, namentlich der Letzteren. Berechnet man den Kali-Phosphorsäure- und Ammoniakgehalt der Drainwasser und nimmt z. B. an, dass auf 3,9 Morgen Preuss. 12 Millionen Pfd. Regenwasser fallen, die sich in der Ackerkrume mit Salzen anschwängern, wie wir sie quantitativ in den Drainwässern finden, und vergleicht man den Gehalt der betreffenden Stoffe mit dem einer mittleren Ernte an Kartoffeln oder Runkelrüben, so ergiebt sich, dass der Kaligehalt nur $^1/_{200}$ von dem der Kartoffelernte und ungefähr $^1/_{30}$ von dem der Runkelrübenernte ausmacht.

Daraus ergiebt sich der schon oben hervorgehobene Schluss, dass die Pflanze nicht aus fertigen Lösungen ihre Mineralbestandtheile aufnimmt, sondern irgend wie selbstthätig auf Löslichmachung der aufgespeicherten Substanzen *der* Ackerkrume einwirkt. Es versteht sich von selbst,

lass das Wasser des Bodens und die Verdunstung in den Blättern wesentliche Vermittler im Assimilationsprocess sind, „aber — sagt der Verf. — in dem Boden besteht eine Polizei, welche die Pflanzen vor einer schädlichen Zufuhr sichert; sie wählt aus, was sie bedarf, und was der Boden darbietet kann nur dann in ihren Organismus übergehen, wenn eine innere, in der Wurzel thätige Ursache mitwirkt. Es ist sehr schwer, sich eine Vorstellung zu machen, in welcher Weise die Pflanzen mitwirken, um die Auflösung der Mineralbestandtheile zu bewerkstelligen; dass Wasser für den Uebergang derselben unentbehrlich ist, versteht sich wohl von selbst."

Die Wasserpflanzen und Seegewächse, deren Wurzeln nicht am Boden haften, müssen natürlich auf andere Weise als die Landpflanzen, ihre Nahrung aufnehmen, und in Bezug auf die Relation der in Wasser gelösten Salze zu den aus diesem Wasser in Pflanzen übergegangenen hat der Verf. folgende Beobachtungen an *Lemna trisulca* gemacht.

Das schwach grünliche Wasser des künstlichen Sumpfes, auf welchem diese Pflanze gezogen wurde, filtrirt und eingedampft enthielt in **1000** C. C. **0,415** Grm. schwach geglühten Salzrückstand. **100** Th. der getrockneten Wasserlinsen gaben **16,6** Asche.

Es enthielten **100** Th.:

	Pflanzenasche.	Salzrückstand des Wassers.
Kalk	16,82	35,0
Magnesia	5,08	12,264
Kochsalz	5,897	10,10
Chlorkalium	1,45	—
Kali	13,16	3,97
Natron	—	0,471
Eisenoxyd-Thonerde	7,36	0,721
Phosphorsäure	8,730	2,619
Schwefelsäure	6,09	8,271
Kieselsäure	12,35	3,24

Die Vergleichung der Zahlen lehrt, dass die Pflanze die Mineralbestandtheile nicht in demselben Verhältniss aufnahm, in welchem sie ihr von dem Wasser geboten wurden.

Der ungewöhnliche Reichthum dieses Wassers an Mineralbestandtheilen erklärt sich aus den Ueberresten abgestorbener und verwester Pflanzengenerationen, mit Rücksicht auf die absorbirende Eigenschaft des Erdbodens aber nur dann, wenn man die Einfassung des Sumpfes als mit jenen Salzen gesättigt weiss. Und so erwies es sich. Denn das Wasser, durch eine etwa 1 Fuss vom Rande des Beckens entnommene Erdschicht filtrirt, verlor nichts von seinem Kaligehalt, dagegen alles Kali sogleich, wenn es durch andere Erde filtrirt wurde. Es ist einleuchtend, dass Schlamm aus manchen stehenden Gewässern als ein treffliches Mittel zur Verbesserung der Felder benutzt werden kann.

LX.

Ueber die Aufnahme der Phosphate durch die Pflanzen.

Von

P. Thenard.

(Compt. rend. 1858. t. XLVI. (No. 5.) p. 212.)

Bei meinen Versuchen über den Einfluss des Bodens auf die Vegetation wendete ich meine Hauptaufmerksamkeit auf die phosphorsauren Salze und bemühte mich, ein bequemes Mittel zu ihrer Analyse zu finden; leider aber bis jetzt vergebens. Dagegen führten mich diese Versuche zu nachfolgenden Beobachtungen.

Unter allen Salzen, welche ich geprüft habe, fand ich immer die Phosphorsäure mit Thonerde und Eisenoxyd, aber niemals mit dem Kalk oder der Magnesia verbunden.

Ja sogar, wenn ich zu denselben Salzen phosphorsauren Kalk mischte, so genügte die Wirkung des Regens und die Berührung während einiger Wochen um eine solche Veränderung hervorzubringen, dass ich bei der

Analyse nicht die geringste Spur des zugesetzten Phosphats wieder fand.

Um über die richtigen Mittel zu Erkennung dieser Resultate, sowie darüber sicher zu sein, dass diese Veränderung nicht etwa bei den Arbeiten im Laboratorium hervorgerufen wurde, führe ich folgenden Versuch an, bei dem ich an die Löslichkeit des phosphorsauren Kalkes in gashaltigem Wasser und die Unlöslichkeit des phosphorsauren Eisenoxyds und der phosphorsauren Thonerde in diesem Mittel erinnere.

Als ich in eine Selter-Wasser-Flasche 50 Grm. einer der von mir untersuchten Erden brachte (sie stammte von zersetztem Juragestein) und die Flasche mit gashaltigem und mit phosphorsaurem Kalk gesättigten Wasser vollfüllte, verschloss und umschüttelte, fand sich nach 3—4 Tagen in dem filtrirten Wasser der Kalk als kohlensaurer Kalk wieder, während nicht die geringste Spur von phosphorsaurem Kalke darin nachzuweisen war.

Man erhält ein gleiches Resultat, wenn man statt der Erde künstlich dargestellte Thonerde oder Eisenoxyd nimmt.

Die Reaction erklärt sich selbst. Es ist auffallend unter allen den Körpern, auf welche die Agriculturchemie ihre Aufmerksamkeit gelenkt hat, keinen zu treffen, der die Phosphate mit Sesquioxydbasen aufzulösen im Stande wäre.

Nach den angegebenen Thatsachen kommt man zu dem Schlusse, dass die Sesquioxyde dieser Pflanzen, welche nur spurenweise darin enthalten sind, fast vollständig frei von Phosphorsäure darin vorkommen müssen. Da man aber bei der Analyse der Pflanzenaschen immer mehrere Procente, ja öfters den fünften Theil des Gewichts von diesen Verbindungen findet, so muss man annehmen, dass ein Vorgang existirt, der unserer Beobachtung bisher entgangen ist und mit Hülfe dessen die Phosphorsäure der Eisenoxyd- und Thonerdeverbindung bei der Vegetation zur Wirksamkeit gebracht wird.

Es war dies eine Frage, die mich schon längst bei

meinen Untersuchungen beschäftigte und deren Lösung mir durch einen günstigen Umstand glückte.

Im Laufe der Untersuchung wandte ich meine Aufmerksamkeit mehr den Silicaten zu und gelangte dabei zur Ueberzeugung, dass gewisse Kalksilicate viel löslicher sind, als man gewöhnlich annimmt. Ich fand, dass das durch Behandlung eines grossen Ueberschusses von Chlorcalcium (in sehr viel Wasser gelöst) mit kieselsaurem Natron (so neutral als möglich) erhaltene Kalisilicat so löslich in Wasser ist, dass 6 Decigrm. desselben nur 1 Kilogrm. Wasser brauchen.

Beobachtet man dies in Beziehung auf die Unlöslichkeit der Silicate von Thonerde und Eisenoxyd in Wasser einerseits und die des phosphorsauren Kalks andererseits, so wie die Löslichkeit des letzteren in gashaltigem Wasser, so kann man vermuthen, dass der phosphorsaure Kalk durch Vermittelung des kieselsauren Kalkes oder vielleicht anderer löslicher Silicate seine Phosphorsäure aus ihren Verbindungen mit Thonerde und Eisenoxyd erhalten habe, eine Vermuthung, die durch folgende Versuche bestätigt wird.

In einen Apparat zur Darstellung von gewöhnlichem kohlensauren Wasser bringt man eine wässerige Auflösung von kieselsaurem Kalk, der man reine oder besser etwas überschüssige Thonerde enthaltende phosphorsaure Thonerde zufügt, sättigt alsdann auf gewöhnliche Weise die Flüssigkeit mit Kohlensäure und lässt während 24 Stunden und unter öfterem Umschütteln digeriren. In der filtrirten Flüssigkeit findet man alsdann durch die gewöhnlichen Reactionen grosse Mengen von phosphorsaurem Kalke.

Man gelangt zu demselben Resultate, wenn man statt der phosphorsauren Thonerde Erde anwendet, nur ist hier nöthig, dieselbe während 40—50 Stunden mit dem kieselsauren Kalke, der immer im Ueberschuss vorhanden sein muss, kochen zu lassen.

Es kann auf diesen Versuch nicht etwa eine Methode der Bestimmung der Phosphate in der Ackererde gegründet werden, denn die natürlichen Phosphate zeigen eine enorme Cohäsion, und das freie Eisenoxyd zersetzt wohl *in jedem* Augenblicke Kalkphosphat, die Zersetzung ge-

schieht aber langsamer als die Bildung. Das Kalkphosphat kann aber auf diesem Wege nicht quantitativ bestimmt werden.

Es befindet sich in einem Uebergangszustande, während dessen sich die Pflanzen seiner bemächtigen.

Dieser Uebergangsmoment dauert so lange als Silicate in Auflösung sind, was in allen Erden, wo Pflanzen gedeihen, immer der Fall ist, wesshalb dieselbe denn auch fortwährend mehr oder weniger grosse Mengen von Phosphaten mit Protoxydbasen zu ihrer Disposition haben.

LXI.
Einige Cadmiumverbindungen.

Nachstehende Mittheilungen über Cadmiumsalze veröffentlicht Dr. H. Schiff (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIV, 325).

Benzoësaures Cadmiumoxyd, durch Zersetzung des kohlensauren Cadmiumoxyds mittelst Benzoësäure dargestellt, bildet kugelige Aggregate glänzender nadelförmiger Krystalle, $\dot{C}dC_{14}H_5O_3 + 2\dot{H}$, die wenig in Weingeist, leichter in heissem Wasser sich lösen. Von einem beim Eindampfen der Lösung niederfallenden gelben Pulver (Gmelin Lehrbuch VI) war nichts zu bemerken.

Nitrobenzoësaures Cadmiumoxyd, $\dot{C}d\,C_{14}H_4(NO_4)O_3 + 4\dot{H}$, scheidet sich in glimmerglänzenden Schuppen aus, die nur sehr wenig in heissem Weingeist löslich sind.

Zimmtsaures Cadmiumoxyd, durch doppelte Zersetzung erhalten, scheidet sich in krystallinischen Flocken aus, $\dot{C}dC_{18}H_7O_3 + 2\dot{H}$. Es ist nicht in Wasser, wenig in heissem Weingeist löslich und bildet aus letzterem sternförmig gruppirte Nadeln.

Anissaures Salz verhält sich in seiner Löslichkeit wie das benzoësaure.

Bernsteinsaures Salz scheidet sich beim Sättigen der Säure mit dem Carbonat als krystallinisch körniger Niederschlag, $\dot{C}d_2C_8H_4O_6$, aus, unlöslich in Wasser und Weingeist. Ein saures Salz war nicht zu erhalten.

Traubensaures Cadmiumoxyd ist dem vorigen ähnlich in Darstellung und Eigenschaften. Es besteht aus $\dot{C}d_2C_8H_4O_{10}$.

Gerbsaures Cadmiumoxyd ist ein weisser, beim Trocknen sich grüngelb färbender Niederschlag, unlöslich in Wasser und Weingeist. Bei 100° getrocknet ist er wasserfrei und enthält 21,4 p. C. Cadmium, was am besten mit Knop's Formel für die Gerbsäure übereinstimmt.

Schwefelsaures Cadmiumoxyd-Ammoniak. Der Verf. hat nur den Wassergehalt der aus heisser concentrirter Lösung anschiessenden Krystalle bestimmt und ihn übereinstimmend (24,05) mit dem Gehalt der bei allmählicher Verdunstung sich bildenden Krystalle gefunden.

Phosphaminsaures Cadmiumoxyd ist ein weisser, mikroskopisch krystallinischer Niederschlag, $\dot{C}dPNHO_5 + 2\dot{H}$.

Schwefelsaures Magnesia-Cadmiumoxyd bildet verschobene vierseitige Prismen $\dot{C}d\dot{M}gS_2O_6 + 6\dot{H}$, die in Wasser leicht löslich sind.

Weinsaures Cadmiumoxyd-Antimonoxyd. Bei Zusatz eines Cadmiumsalzes zu Brechweinsteinlösung scheidet sich ein weisser Niederschlag aus, der, über Chlorcalcium getrocknet, bei 100° 4,84 p. C. und bei 200° 9,7 p. C. Wasser verliert und 34,7 p. C. Antimon und 15,13 p. C. Cadmium enthält, entsprechend der Formel $\dot{C}d\ddot{S}bC_8H_6O_{12} = \dot{C}d\ddot{S}bC_8H_4O_{10} + 2\dot{H}$ für das lufttrockne Salz, $Cd\dot{S}b\ddot{C}_8H_4O_{10}$ für das bei 100° getrocknete und $\dot{C}d\ddot{S}bC_8H_2O_8$ für das bei 200° getrocknete.

Der Verf. betrachtet das bei 100° getrocknete Salz als eine Antimonylverbindung d. h. als $\dot{C}d(\ddot{S}b)OC_8H_4O_{10}$ oder $C_8H_4(SbO_2)CdO_{12}$, worin Sb die Rolle eines Metalles spielt, und das bei 200° getrocknete Salz als $C_8H_2SbCdO_{12}$. Er nimmt an, dass bei 200° eine Reduction des Antimonyls, SbO_2, eintritt, dessen Sauerstoff mit Wasserstoff verbunden austritt, und dass in der neuen Verbindung das Antimon 3 Aeq. Wasserstoff substituirt, was es ja auch in seinen Verbindungen mit den Haloiden und Wasserstoff thue z. B. $\left.\begin{matrix}Sb\\Cl_3\end{matrix}\right\}$ $\left.\begin{matrix}Sb\\H_3\end{matrix}\right\}$. Das Antimonyl ist nur im Stande 1 Aeq. Wasser-

stoff zu vertreten. Nach dieser Ansicht construirt der Verf. die Formeln der weinsauren Salze conform und veranschaulicht dieses beispielweise in einer Tafel, in welcher die Kohlen- und Sauerstoff-Atome der Säure mit T und irgend ein Metall mit M bezeichnet sind und der Wasserstoffwerth der eingeklammerten Ziffern durch den Coefficient hinter der Klammer ausgedrückt ist:

Weinsäurehydrat	$T + (H_6)_6$
Saures weinsaures Salz	$T + (H_5M)_6$
Neutrales „ „	$T + (H_4M_2)_6$
Brechweinstein bei 100°	$T + (H_4[SbO_2]M)_6$
„ „ 200°	$T + (H_2SbM)_6$

Analoge Constitution komme den weinsauren Borsäuresalzen zu, da das Bor auch 3 Aeq. Wasserstoff gleichwerthig sei.

Es giebt noch mehr Verbindungen des Cadmiumoxyds und Antimonoxyds mit Weinsäure, die sich aus der Mutterlauge des oben erwähnten Salzes beim Kochen ausscheiden, indessen hat sie der Verf. nicht näher untersucht.

LXII.

Ueber die Wirkung des Ammoniaks auf die Verbindungen des Rhodans mit den Alkoholradicalen.

Von

Dr. **Albert Kremer**,

Assistent am Laboratorium des Dr. Sonnenschein in Berlin.

Die bekannte Thatsache, dass sich Allylrhodanür mit Ammoniak zu Thiosinamin, einer schwefelhaltigen, organischen Basis, verbindet, veranlasste mich zu der Untersuchung, ob auch die Verbindungen des Rhodans mit den Radicalen der Reihe $C_{2n}H_{2n+1}$ bei irgend einer Behandlung mit Ammoniak ähnliche Basen liefern. Zuerst habe ich

die Wirkung des Ammoniaks auf Aethylrhodanür studirt. Trocknes Ammoniakgas wird von trocknem Aethylrhodanür nicht absorbirt; selbst wenn Aethylrhodanür mehrere Tage in einer verschlossenen, mit Ammoniakgas gefüllten Flasche gestanden hat, ist nicht die geringste Einwirkung wahrzunehmen. Löst man Aethylrhodanür in alkoholischem Ammoniak auf, so ist ebenfalls keine Einwirkung wahrzunehmen; bei vorsichtigem Verdunsten des Alkohols bleibt das Aethylrhodanür vollständig unverändert zurück. Nach mehrstündigem Stehen färbt sich jedoch eine solche Lösung braun, und es setzen sich einige braune Flocken ab. Erwärmt man eine Lösung von Aethylrhodanür in alkoholischem Ammoniak, so entsteht sogleich eine braune Färbung, und nach kurzer Zeit setzt sich eine beträchtliche Menge einer schwarzbraunen Substanz ab. Wässeriges Ammoniak verhält sich ebenso.

Aethylrodanür wurde mit seinem vierfachen Volum concentrirten, wässerigen Ammoniaks mehrere Tage in einem zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade erhitzt. Der Inhalt des Rohrs bestand nach dieser Zeit aus einem schwarzen, unlöslichen Körper, einer braungefärbten, wässerigen Lösung und einem farblosen Oel. Das Oel wurde mit der Pipette abgenommen und das schwarze Pulver von der wässerigen Lösung durch Filtriren getrennt.

Der schwarze Rückstand ist, wie aus der Untersuchung der andern Produkte folgt, unzweifelhaft identisch mit dem Körper, welchen Johnston*) beim Durchleiten von Cyangas durch wässeriges Ammoniak erhalten und Azulmsäure genannt hat, wenn auch seine Eigenschaften nicht vollständig mit den von Johnston angegebenen Eigenschaften der Azulmsäure übereinstimmen. Er verflüchtigte sich beim Erhitzen in einem Glasröhrchen zum grössten Theil unter starkem Geruch nach Blausäure, war im Wasser, Alkohol und Ammoniak sehr schwer löslich; leichter löste er sich in den fixen Alkalien und zwar mit dunkelbrauner, fast schwarzer Farbe; jedoch setzte er sich aus diesen

*) *Annalen* der Pharmacie, Bd. XXII, S. 280.

ösungen nach einiger Zeit zum Theil wieder ab. Weil emnach der Körper durch Alkalien verändert zu werden chien, so trug ich Bedenken, ihn durch Auflösen in Kali nd Fällen mit Salzsäure zu reinigen. Die Analyse des örpers, der schwefelfrei war, ergab folgende Zahlen:

Kohlenstoff	41,44
Wasserstoff	8,88
Stickstoff	41,45
Sauerstoff	8,23
	100,00

Wenn diese Zahlen auch fast genau mit einer ziemlich infachen Formel ($C_7H_9N_3O$) übereinstimmen, so kann ich loch kein Gewicht auf die Analyse legen, da ich den Körper nicht reinigen konnte. Uebrigens enthielt er auch ine nicht unbeträchtliche Menge (8 Proc.) Kieselsäure, welche möglicherweise seine Zusammensetzung modificirt haben konnte. Die Kieselsäure kann nur von den Wänden des Glasrohrs herstammen.

Von der vom schwarzen Rückstand abfiltrirten, wässerigen Lösung wurde zur Verjagung des Ammoniaks ungefähr die Hälfte abdestillirt; im Destillat fanden sich ausser reinem Ammoniak noch kohlensaures Ammoniak und Cyanammonium. Der Rückstand lieferte beim Eindampfen eine krystallinische Masse, welche aus oxalsaurem Ammoniak und Harnstoff bestand.

Das Oel stimmte sowohl in seinen Eigenschaften, namentlich im specifischen Gewicht und im Siedepunkt, als auch in seiner Zusammensetzung vollständig mit zweifach Schwefeläthyl überein. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

I. **0,2475** Grm. Substanz, mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt, gaben **0,1890** Grm. Wasser, entsprechend 8,48 Proc. Wasserstoff. (Die Bestimmung des Kohlenstoffs misslang bei dieser Analyse.)

II. **0,3516** Grm. Substanz gaben **0,2611** Grm. Wasser und **0,5052** Grm. Kohlensäure, entsprechend 8,25 Proc. Wasserstoff und 39,19 Proc. Kohlenstoff.

III. Zur Bestimmung des Schwefels wurde die Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, die entwickelten Gase in Kalilösung aufgefangen, der Inhalt des Rohrs mit Kali

ausgekocht, mit Chlorgas oxydirt und die gebildete Schwefelsäure mit Chlorbaryum bestimmt. 0,3100 Grm. Substanz gaben 1,180 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 52,22 Proc. Schwefel.

Bei der Analyse I. war zwischen dem Chlorcalciumrohr und dem Kaliapparat ein mit Bleisuperoxyd gefülltes Rohr eingeschaltet. Das in der Kugel des Chlorcalciumrohrs condensirte Wasser reagirte deutlich sauer; ein Tröpfchen Uebermangansäure wurde aber nicht entfärbt. Es war also ein Theil der entwickelten schwefligen Säure in Schwefelsäure übergegangen und im Chlorcalciumrohr zurückgehalten worden. Bei der Analyse II. enthielt das Verbrennungsrohr selbst vorne eine $1^1/_2$ Dicimeter lange Schicht von Bleisuperoxyd; dieser Theil des Rohrs wurde erst nach beendigter Verbrennung erhitzt.

Zusammenstellung der Resultate.

		Versuch.		
	Theorie.	I.	II.	III.
Kohlenstoff	39,34	—	39,19	—
Wasserstoff	8,20	8,48	8,25	—
Schwefel	52,46	—	—	52,22
	100,00			

Bei der Wirkung von Ammoniak auf Aethylrhodanür tritt also ein Aequivalent Cyan aus, während der Schwefel des Rhodans mit dem Aethyl zu zweifach Schwefeläthyl verbunden bleibt. Das ausgeschiedene Cyan zersetzt sich mit dem Ammoniak und bildet Cyanammonium, kohlensaures Ammoniak, Harnstoff und die schwarze Substanz. Dieselben Produkte erhielt Wöhler beim Durchleiten von Cyangas durch wässeriges Ammoniak.

Auf Amylrhodanür wirkt das Ammoniak in ähnlicher Weise; es ist mir ebenfalls nicht gelungen, diese beiden Körper mit einander zu verbinden. Das Amylrhodanür zersetzt sich jedoch nicht so leicht, als Aethylrhodanür. Wässeriges Ammoniak wirkt selbst nach langem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr kaum merklich ein; alkoholisches Ammoniak bewirkt jedoch beim Erwärmen ziemlich rasch eine Zersetzung, wobei wieder die schwarze Substanz, oxalsaures Ammoniak, Harnstoff und ein Oel, ohne Zweifel zweifach Schwefelamyl, gebildet werden.

Ueber die Wirkung des Ammoniaks auf Methylrhodanür sagt Cahours:*)

„Ammoniak wirkt ziemlich rasch auf Methylrhodanür, wobei eine schwarze, ulminartige Substanz und eine weisse, krystallinische Masse gebildet werden." Ohne Zweifel besteht diese weisse krystallinische Masse aus oxalsaurem Ammoniak und Harnstoff, und es ist desshalb anzunehmen, dass Ammoniak auf Methylrhodanür in ganz ähnlicher Weise einwirkt, wie auf Aethylrhodanür.

Die fixen Alkalien bewirken wahrscheinlich dieselbe Zersetzung der Verbindungen des Rhodans mit den Radicalen der Reihe $C_{2n}H_{2n+1}$, wie das Ammoniak; es ist wenigstens nachgewiesen, dass beim Erwärmen von Aethylrhodanür mit Kali zweifach Schwefeläthyl, Cyankalium und cyansaures Kali gebildet werden.**)

LXIII.

Nickeloxydulammoniak, ein Unterscheidungsmittel von Seide und Baumwolle.

Von

Prof. Dr. **J. Schlossberger.**

Die blauviolette Auflösung von frischgefälltem *Nickeloxydulhydrat* in starkem *Ammoniak* übt eine höchst merkwürdige Einwirkung auf *Seide* aus. Werden nämlich Seidefäden mit einem Tropfen jener Lösung unter dem Mikroskope zusammengebracht, so nimmt man alsbald eigenthümliche wurmförmige Bewegungen an denselben wahr, gleichzeitig quellen sie ansehnlich auf und erhalten eine gelbe Färbung. Bald darauf erblassen die Konturen, zum Theil, (bei der Rohseide) unter ziemlichen Aufblähungen oder Einrissen der äussersten Hüllen der Fäden, endlich

*) *Annales de phys. et de chimie, 3. serie, t. XVIII, p, 262.*

**) Brüning in Liebig's Annalen, Bd. CIV, S. 198.

erfolgt eine vollständige Lösung. Wird Seide im Reagensglas mit der blauen Nickellösung vermittelst des Glasstabs durchknetet, so wird die Seide bald *braungelb*, etwa wie die Farbe des Eisenoxydhydrats gefärbt, sie wird schlüpfrig, gallertartig, zuletzt erhält man eine *braungelbe vollkommene Lösung*.

Werden die Seidenfäden im ersten Stadium ihrer Veränderung durch mein neues Reagens mit Wasser ausgesüsst, so hört jede weitere Einwirkung auf; sie werden auch noch später in demjenigen Stadium durch das Auswaschen fixirt, in welchem sie sich eben befinden. Dasselbe erfolgt durch einen Tropfen schwacher Säure, wobei zugleich der Faden etwas an Volum wieder einbüsst und farblos wird.

Auflösungen von Alkalisalzen fällen die Seidenlösung nicht; ebensowenig Zucker- oder Gummilösung. Bemerkenswerth ist, dass eine Lösung von $ClNH_4$ der braungelben Lösung der Seide in $NiONH_3$ wieder die blauviolette Färbung zurückgiebt, ohne irgend etwas abzuscheiden. — Die Nickelseidelösung wird durch Säuren reichlich und wenn die Säuren nicht zu stark sind, bleibend (in farblosen Flocken, von dem Aussehen des Thonerdehydrats) niedergeschlagen; die Flüssigkeit zeigt jetzt eine grünliche Farbe.

Cellulose (Baumwolle) wird selbst bei mehrtägigem Verweilen in der $NiONH_3$ Lösung *durchaus nicht verändert;* die Baumwollenfasern zeigten nach 3tägigem Stehen darin unter dem Mikroskop noch vollständig die ursprüngliche Form; von Aufquellen, von Färbung keine Spur. Auch Kartoffelstärke quoll darin nicht auf; dagegen wurde Inulin allmählich darin gelöst.

Bis jetzt ist es mir nicht gelungen mit Lösungen von CoO, von ZnO, von Al_2O_3 in NH_3 irgend eine analoge Wirkung auf Seide zu erzielen, wie ich sie eben von der NiOlösung beschrieb. Für die Färbung, das Aufquellen und die Lösung der Seide durch letztere ist es im Wesentlichen gleichgültig, ob Rohseide oder solche Seide angewandt sind, die durch Auskochen entgommt worden.

LXIV.

Einige neue Thatsachen über das Schweizer'sche Reagens.

Von

Prof. Dr. **Schlossberger.**

Das überraschende Lösungs-, resp. Quellungsvermö-
n, welches kürzlich Schweizer an dem Kupferoxyd-
nmoniak in seiner Einwirkung auf die organisirten Koh-
ıhydrate und mehrere sonst schwer ohne Veränderuug
ıliche Thierstoffe kennen lehrte, ist für die reine orga-
ɜche Chemie und nicht weniger für deren Anwendung
f Pflanzen- und Thier-Physiologie, endlich auch für
anche technische Fragen schon heutigen Tages von an-
hnlicher Bedeutung. Ohne Zweifel wird sich dieser un-
ahnten Eigenschaft des $CuONH_3$ in der nächsten Zeit
e Aufmerksamkeit vielfach zukehren, um dieselbe nach
ın angedeuteten Richtungen hin erspriesslich zu ver-
ɜrthen. Damit möge die Mittheilung einiger Erfahrun-
ɜn, die ich hierüber machte, gerechtfertigt werden.

Ich kann den Bericht über meine Wahrnehmungen
ımit einleiten, dass ich die Angaben Schweizer's nebst
ɜn auf sie bezüglichen Beschränkungen oder auch Erwei-
rungen von Cramer beinahe durchgängig bestätige.
e neuen Thatsachen, die sich mir darboten, betreffen
ır allem die *Entdeckung des merkwürdigen Einflusses vieler*
ılze sowie von Zucker und Schleimen auf die zu lösende oder
reits gelöste Cellulose. Daran reihen sich gewisse Beobach-
ngen über die in $CuONH_2$ gelöste *Seide*, sowie über das
ɜrhalten einiger anderer organischer Stoffe zu den
ɜhweizer'schen Reagens.

1) Die *lösende*, resp. *quellende Kraft des $CuONH_3$ wird*
rk vermindert oder gänzlich aufgehoben durch die Anwesenheit
n Salzen. Hierauf wurde ich durch die Wahrnehmung
ɜleitet, dass eine klare Mischung von Kupfervitriol und
ılmiakgeist, Baumwolle oder schwedisches Papier auch

bei mehrtägigem Stehen und häufigen Schütteln ganz unversehrt lässt. Ebenso widerstand Baumwolle, die ich mit einer Lösung von ClNa, NO_5NH_4O, getränkt hatte, dem gutbereiteten Reagens so vollständig, dass sie nicht einmal darin aufquoll. Hieraus folgt die Vorschrift zur zweckmässigsten Bereitung des letzteren: Frischgefälltes und wohl ausgewaschenes CuOHO wird in concentrirtem Salmiakgeist gelöst; je reicher der Gehalt an CuO, desto grösser und schneller ist die lösende, resp. quellende Wirksamkeit. — Wird zu einer Lösung von Cellulose im gutbereiteten Reagens eine Lösung von SO_3CuO gesetzt, so löst sich der anfänglich entstehende Niederschlag wieder auf, bald aber entsteht ein anderer flockiger der auch in überschüssigem Ammoniak sowie in Säure nicht wieder verschwindet, er ist Cellulose.

2) Die Lösung der Cellulose, vollständig klar, filtrirbar, unter dem Mikroskop ohne Formbestandtheile, wird durch Zusatz von *concentrirten Lösungen der Alkalisalze sogleich gefällt.* Eine gesättigte Lösung von Cellulose scheidet auf diese Art eine hellblaue, flockig-fadige, unter dem Mikroskop amorphe Masse in grosser Menge aus; diese Masse, ausgewaschen, ist amorphe Cellulose, unlöslich in Wasser und Säuren; die überstehende Flüssigkeit enthält so gut wie keine organische Materie mehr.

3) Eben so vollständig und beinahe noch rascher schlägt Honig, oder eine *concentrirte Lösung von arabischem Gummi* oder *Dextrin* in Wasser die concentrirte Cellulose-lösung nieder. Auch hier ist die Fällung amorph, ein neuer Beweis, dass die Cellulose in dem Reagens nicht blos in ungeheurer Quellung, sondern in wirklicher Lösung sich befunden.

4) Für die Wirksamkeit des Reagens ist ein ansehnlicher *Gehalt an Cu* wesentlich; auch das stärkste wässerige Ammoniak ist ohne Wirkung, macht nicht einmal Aufquellen, wenn es arm an Cu ist. Dagegen wird eine concentrirte durchaus klare Lösung von Cellulose in dem Reagens bei *sehr bedeutender Verdünnung mit destillirtem Wasser* bald trüb und setzt, je länger sie steht, um so reichlicher

helle Flocken ab, auch in wohlverschlossener Flasche, also wenn die Verdunstung von NH_3 ausgeschlossen ist.

5) Die Cellulose ist offenbar *als solche in dem Reagens löslich.* Wird sie durch Salz, Zucker oder Säure wieder daraus abgeschieden und ausgewaschen, so ist sie unlöslich in Wasser, auch nicht darin aufquellend (also keine Art von Gummi), sie giebt dann mit Jod keine Bläuung, wird aber mit Jod und SO_3 prächtig blau. — Die Celluloselösung giebt beim Kochen keine Fällung von Kupferoxydul, sondern nur allmählich eine hellblaue Trübung; setzt man nun Kali zu und kocht weiter, so entsteht zuletzt schwarzes CuO. Wird die Celluloselösung mit der Barreswill'schen Flüssigkeit versetzt und gekocht, so entsteht auch jetzt keine Reduction zu Cu_2O. — Wird die mit Zucker gefällte Celluloselösung sammt dem Niederschlag gekocht, so verliert sich allmählich die blaue Farbe vollständig, wird gelb oder farblos, der Niederschlag erscheint grobfasrig, und hat gleichfälls alles Blau eingebüsst. Auch jetzt noch giebt er mit Jod und SO_3 die Cellulosereaction.

6) Eine gesättigte Lösung von Cellulose lässt sich, doch sehr schwierig, durch Papier filtriren. Die Häute, die sie beim Eintrocknen auf Glas liefert, zeigen unter dem Mikroskop keine Struktur und durchaus nicht eine dem Collodium ähnliche Kohärenz. Nitrocellulose (als Schiessbaumwolle) wie auch eingetrocknetes Collodium sind in dem Reagens unlöslich.

7) Chloroform oder Aether mit der Celluloselösung geschüttelt, mischen sich damit nicht und scheiden nichts aus. Alkohol dagegen, der sich damit mischt, fällt Flocken aus, die sich in Wasser nicht mehr lösen. Concentrirte Harnstofflösung fällt die Cellulose nicht aus.

8) Kartoffelstärkmehl, welches schon in der Kälte ausserordentlich in $CuONH_3$ aufquillt, wird beim Auswaschen mit Wasser wieder etwas an Volum verringert. Es wird auch beim Erwärmen mit dem Reagens nicht gelöst.

9) *Inulin* löst sich, ohne aufzuquellen, allmählich, wie schon Cramer angab. Sehr auffallend war mir aber die

Beobachtung, dass oft schon, nach einigen Stunden, jedenfalls nach einigen Tagen, in der beinahe klaren blauen Lösung ein starker, blauer, amorpher Niederschlag sich *wieder abgeschieden* hatte, der in Wasser und NH_3 nicht, dagegen in Weinsäure und NO_5 löslich war.

10) *Chitin* quillt selbst bei wochenlangem Stehen und Erwärmen in dem Reagens nicht auf, geschweige dass es sich löste. Ebenso unverändert bleiben *Conchiolin*, *Byssussubstanz*, die *Materie der Luftblasen von Velella*, *Ichthyosisschuppen*. Auch die Zellhaut der Hefenzellen wird davon nicht angegriffen. Die Cellulose im Mantel der Ascidien leistete auch hartnäckigen Widerstand.

11) Bei der Behandlung der *Seide* mit $CuONH_3$ unter dem Mikroskop beobachtete ich ganz ähnliches Aufquellen und analoge wurmförmige Bewegungen der Fäden, wie ich es oben von dem $NiONH_3$ beschrieben. Allein die braune Färbung fehlte. Ebenso ist die Seidenlösung in dem Schweizer'schen Reagens blau, die in dem meinigen braungelb. Salze, Zucker, Gummi fällen die Kupferlösung der Seide entweder gar nicht, oder nur höchst unvollkommen (Unterschied von der Celluloselösung); auch zeigt die Celluloselösung einen violetten Ton des Blaus, der der Cellulose ganz fehlt. Selbst Säuren fällen die Seidenlösung (in $CuONH_3$) meist nur sehr unvollständig wieder aus. Wird die Seidenlösung mit Honig versetzt und gekocht, so nimmt sie eine gelbe, dann braunrothe Farbe an, setzt aber nur sparsame Flocken ab.

Ob das NH_3 in dem Schweizer'schen und meinem Reagens durch seine organischen Homologen ersetzt werden kann, mit Beibehaltung der lösenden Kraft, bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten.

Tübingen den 14. April 1858.

LXV.

Notizen.

1) *Analyse des Tunbridge-Mineralwassers.*

Die nur einmal im Jahre 1816 durch Scudamore analysirte Stahlquelle von Tunbridge hat J. Thomson (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. X. No.* 39. *p.* 223) von Neuem untersucht.

Die Temperatur der Quelle ist constant dieselbe, wie sie schon Scudamore fand, nämlich 10° C. So war sie bei einer Lufttemperatur von 6,7° C. und 13,3° C., und nach Scudamore auch bei — 4,5° C. Am 17. Mai 1859 lieferte die Quelle in einer Minute 3,33 Gallonen, am 14. April 1857 3,13 Gallonen in der Minute.

Das Wasser ist klar und durchsichtig, perlt fortdauernd, schmeckt entschieden eisenhaltig und hat bei 15,5° C. ein spec. Gew. = 1,00037. Blaues Lackmuspapier wird vorübergehend schwach geröthet, Veilchentinctur sogleich grünlich, nach kurzer Zeit smaragdgrün gefärbt. (Bestes Reagens für alkalische Beschaffenheit).

Es wurde erhalten im Mittel aus je zwei Experimenten für die Bestimmung eines jeden der nachfolgenden Bestandtheile, für 1000 Theile Wasser, gesammelt am 17. Mai 1856:

Eisenoxyd	0,03855	
Kalkerde	0,01595	
Magnesia	0,0076	
Chloralkalien	0,058	
Kali	0,00793	
Schwefelsäure	0,01765	
Chlor	0,02915	
Kieselsäure	0,0075	
Fester Rückstand	0,17164	
Gesammtgeh. d. Kohlens.	0,16470	(durch ammoniakalische Chlorcalciumlös. best.)
An Basen gebundene Kohlensäure	0,03510	(berechnet)
demnach freie „	0,12960	

Um zu ermitteln, ob der Gehalt an Kohlensäure und Eisenoxyd beträchtlich schwanke, wurde derselbe am

14. April 1857 nochmals bestimmt. 1000 Th. Wasser enthielten:

Eisenoxyd	0,03576
Kohlensäure	0,16635

Zu Salzen zusammengestellt berechnet sich aus obigen Zahlen folgende Zusammensetzung der Quelle in 1000 Th.:

Schwefelsaure	Kalkerde	0,03000	
Kohlensaure	„	0,00642	
„	Magnesia	0,01596	
Kohlensaures	Kali	0,00854	
„	Eisenoxydul	0,05589	
Chlorkalium		0,00335	
Chlornatrium		0,04540	
Mangancarbonat		Spur	
Organische Substanzen		Spur	
Kieselsäure		0,00750	Gefunden.
		0,17306	0,17164

oder in 100 Liter:

Schwefelsaure	Kalkerde	3,0000	Grm.	
Kohlensaure	„	0,6420	„	
„	Magnesia	1,5960	„	Im Jahre
Kohlensaures	Kali	0,8540	„	1857
„	Eisenoxydul	5,5890	„	5,184
Chlorkalium		0,3350	„	
Chlornatrium		4,5400	„	
Kieselsäure		0,7500	„	
Freie Kohlensäure bei mittlerer Temperatur u. Druck		69,35	C. C.	70,23 C. C.

---

2) *Ueber die Flüchtigkeit des Goldes unter verschiedenen Umständen.*

Es ist eine bekannte Thatsache, dass in sehr hohen Temperaturen das Gold flüchtig ist, aber man pflegt anzunehmen, dass dasselbe, wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzt, beständig sei. Dies ist nach den Versuchen J. Napier's (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. X. No. 39. p.* 229) nicht der Fall. Vielmehr verflüchtigt sich das Gold ganz merklich, wenn es in Tiegeln bei gewöhnlichem Feuer geschmolzen wird und noch weit mehr, wenn es mit Kupfer legirt ist. Der Verf. hat die Tiegel, in denen

das Schmelzen geschah, mit Capellen von Knochenasche überdeckt und diese waren stets mit einer Purpurfarbe überzogen. Man konnte in dem Ueberzug selbst mit der Loupe keine Goldkügelchen wahrnehmen, aber aus demselben liess sich ein Körnchen ausschmelzen; es bleibt daher unentschieden, ob es blos fein vertheiltes Metall gewesen oder irgend eine Verbindung.

Der Gewichtsverlust des Goldes, welches Behufs seiner Reinigung zuvor mit Silber und Blei abgetrieben und dann durch die Quart geschieden war, belief sich auf 0,12—0,15 p. C. und war natürlich nicht gleichmässig, je nach dem Unterschied der Zeit, während welcher geschmolzen wurde, und dem Schwanken in dem Hitzegrad. Wurde aber das Gold mit Kupfer vermischt und in der Muffel erhitzt, so betrug der Verlust an Gold bei eben ausreichender Schmelzhitze und 12 p. C. Kupferzusatz 0,234 p. C., bei 10 p. C. Kupferzusatz und etwas stärkerer Hitze 0,210 und bei stärkster Hitze 0,80 p. C. Hält man über eine schmelzende Goldkupferlegirung, die eben zum Ausguss in die Form bereit ist, einen inwendig befeuchteten Glascylinder, so verdichtet sich in ihm ein Pulver, welches gegen 94 p. C. Gold enthält.

In Legirung mit Silber verliert das Gold beim Schmelzen nichts, im Gegentheil zeigte sich ein grösserer Goldgehalt. Wenn aber die Legirung Silber, Kupfer und Gold enthält, so ist der Goldverlust nach dem Schmelzen sehr bemerklich.

---

3) *Ueber Trennung der Tantalsäure von den Säuren in den Columbiten.*

Nach der genaueren Methode, welche R. Hermann (s. dies. Journ. LXX, 397) zur Abscheidung der Tantalsäure mitgetheilt hat, ist es F. Oesten (Pogg. Ann. CIII, 148) doch nicht gelungen, dieselbe von den Säuren der Columbite zu trennen und er behauptet desshalb, dass Natronlauge überhaupt kein annähernd sicheres Trennungsmittel abgeben könne. Denn es löst sich Tantalsäure in beträcht-

licher Menge und obwohl sie sich nach dem Erkalten fast vollständig als tantalsaures Natron ausscheidet, so bleiben doch die Säuren der Columbite in der abgekühlten Natronlauge nicht völlig gelöst.

Da nun die Säure der Columbite von Bodenmais sich völlig in kochender Natronlauge löst, ferner die Säure von 5,703 spec. Gew. rein weisses Chlorid liefert und endlich sich gegen die Reagentien durchaus so verhält, wie die Säuren aus andern Columbiten; so kann der Columbit von Bodenmais *keine* Tantalsäure enthalten.

Die Versuche, welche der Verf. genau nach Hermann's Methode anstellte, umfassten:

1. Säure aus dem Columbit von Bodenmais, spec. Gew. = 5,385
2. „ „ „ „ „ „ spec. Gew. = 5,703
3. „ „ „ „ „ Middletown, spec. Gew. = 6,101
4. „ „ „ „ „ Grönland, spec. Gew. = 5,856
5. „ „ „ „ „ Ural, spec. Gew. = 4,70
6. „ „ „ Tantalit von Kimito, spec. Gew. = 7,234
7. „ „ „ „ „ Tamela, „ „ = 7,244

No. 1—5 lösten sich in der kochenden Natronlauge vollständig, No 6 gab an die Lauge 74,85 p. C. ab, No. 7 war aus Chlorid bereitet und wurde direct mit Natronlauge gekocht, es gingen 80,55 p. C. von ihr in Lösung.

4) *Verbindungen des Vanadins mit Stickstoff.*

Die Aehnlichkeit des Vanadins mit Wolfram und Molybdän liess E. Uhrlaub erwarten, dass analoge Stickstoffverbindungen des Vanadins existirten und er hat deren auch mehrere dargestellt (Pogg. Ann. CIII, 134).

Die zu den Versuchen dienende Vanadinsäure wurde aus dem Haverlocher Bohnerz (s. dies. Journ. LII, 320) gewonnen, und um sie von Kieselerde zu befreien, mit Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure eingedampft. Aus

der Säure wurde mittelst Wasserstoff das Suboxyd und aus diesem durch Glühen im Gemenge mit Kienruss im Chlorstrom das Superchlorid dargestellt und letzteres diente, nachdem es in Ammoniakgas zu einer weissen amorphen Masse, Vanadinsuperchlorid-Ammoniak, verwandelt worden, als Ausgangspunkt zur Darstellung der Stickstoffverbindungen.

1. *Vanadinnitrat.* Wenn man das Superchlorid-Ammoniak in einem Strom trocknen Ammoniaks gelinde erhitzt, so entweicht Salmiak und es bleibt eine schwarze, zum Theil glänzende Masse zurück, welche, nach dem Auswaschen mit ammoniakalischem Wasser und Trocknen im Vacuo, bei Luftzutritt erhitzt Ammoniak entwickelt und sich oxydirt, mit Kalihydrat geschmolzen oder mit unterchlorigsaurem Natron behandelt, Stickstoffreaction giebt und 84,227—84,469 p. C. Vanadin enthält. Dies ist nahe zutreffend mit VaN, welches 83,036 p. C. Va enthalten muss, und man darf annehmen, dass eine kleine Beimengung eines andern Nitrats (Va_2N) den procentigen Gehalt an Metall erhöhte. Denn es ist sehr schwierig, die Stickstoffverbindungen des Vanadins ganz rein zu erhalten, da geringe Abweichungen in der Temperatur während der Darstellung andere Produkte liefern.

Ein bei höherer Temperatur gewonnenes Produkt enthielt z. B. 89,59 p. C. und dies entspricht ungefähr einem Gemenge aus 1 Aeq. VaN und 3 Aeq. Va_2N.

2. *Bivanadinnitrat* entsteht bei der oben erwähnten Darstellungsmethode, wenn die Glasröhre schwach glüht. Die Wandungen der Röhre belegen sich mit einer silberglänzenden Schicht und der andere Inhalt ist pulverförmig schwarz, überhaupt dem Nitrat ähnlich. Die Verbindung ist völlig wasserstofffrei und besteht aus Va_2N, entsprechend 90,73 p. C. Vanadin (gefunden wurde 90,52).

Gemenge dieses Nitrats mit dem folgenden wurden analysirt, die 91,597 und 92,33 p. C. Vanadin enthielten.

3. *Trivanadinnitrat* entsteht bei höchster Temperatur, die Glas aushält. Es enthält 93,57 p. C. Vanadin, die Formel Va_2N verlangt 93,62 p. C.

Alle diese Stickstoffverbindungen zerlegen sich erst in der Weissgluth durch Ammoniakgas in Metall, und es ist daher augenscheinlich, dass das von Berzelius auf die obige Art in Glasröhren dargestellte Metall nur ein Gemenge von Va_2N und Va_3N gewesen ist.

Wird das Suboxyd in Ammoniakgas geglüht, so nimmt es nachweisbare Mengen Stickstoff auf; geschieht dasselbe in gelinder Hitze mit Vanadinsäure, so findet sich ausserdem noch etwas Wasserstoff im Produkt.

Die Analyse der oben angeführten Stickstoffverbindungen wurde so ausgeführt: man glühte dieselben in Sauerstoffgas, dann in Wasserstoff, berechnete aus dem hierbei resultirenden Suboxyd das Metall und der Gewichtsverlust nach Abzug des letztern vom Gewicht der ursprünglich angewandten Substanz galt als Stickstoff. Das Atomgewicht des Vanadins ist zu 856,892 angenommen.

---

5) *Erkennungsmittel für Didym.*

Es giebt ein sehr feines Reagens auf Didym in Verbindung mit Salpetersäure, Schwefelsäure und Chlor, welches J. H. Gladstone durch Analyse der optischen Eigenschaften jener Salzlösungen entdeckte (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. X. No.* 39. *p.* 219).

Wenn man nämlich durch eine Lösung jener Salze einen Lichtstrahl fallen lässt urd zerlegt diesen durch ein Prisma, so werden bei hinlänglicher Schichtendicke der Lösung die violetten Strahlen völlig absorbirt, wenn man die rothe salpetersaure Lösung einschaltet, sie bleiben aber unabsorbirt, wenn die blassrothen Lösungen des schwefelsauren Salzes oder des Chlorids eingeschaltet werden. Jede der drei Lösungen dagegen zeigt im Spectrum eine andere characteristische Erscheinung, welche z. B. noch $\frac{1}{1000}$ schwefelsaures Didym in einer $\frac{1}{2}$ Zoll dicken Schicht deutlich erkennen lässt. Diese Erscheinung besteht in dem Auftreten zweier sehr schwarzer Linien, zwischen denen ein sehr heller Theil des Spectrums sich befindet, von denen die eine im Gelb unmittelbar hinter der Frauen-

hofer'schen D, die andere im Grün mitten zwischen E und b liegt. Dieselbe Erscheinung bietet auch das Licht dar, welches von den Krystallen des schwefelsauren Didyms reflectirt wird.

Die gelblichen Lösungen der Ceroxydsalze, in hinlänglicher Dicke angewendet, löschen zwar auch die blauen Strahlen aus, zeigen aber die schwarzen Linien nicht. Die farblosen Ceroxydulsalze sind ganz wirkungslos. Eben so verhält sich die farblose Lösung des schwefelsauren Lanthans.

Eine Störung durch andere gefärbte Metallsalzlösungen kann nicht eintreten, sofern durch sie nicht gerade diejenigen Strahlen ausgelöscht werden, in denen jene Absorptionserscheinung stattfindet, und selbst die Beimischung eines Chromoxyd- oder übermangansauren Salzes hält der Verf. nicht für beeinträchtigend wegen des Auftretens der schwarzen Linien, doch scheint er directe Versuche darüber nicht angestellt zu haben.

Die Operation zur Anstellung der Versuche ist einfach diese: man lässt das Licht der Sonne oder einer Gasflamme durch einen engen Spalt auf die Lösung fallen und beobachtet den durchgehenden Strahl mit dem Prisma. Die Lösung wird mittelst einer Säure bereitet, in welcher man den muthmaasslich Didym haltigen Stoff löst. Auf diese Art constatirte der Verf. die Anwesenheit des Didyms nicht nur im Cerit, sondern auch im Allanit; aber die schwach gelbliche Farbe der Yttererdelösungen aus Yttrotantalit enthält kein Didym.

Da die Lösung von 1 Th. schwefelsaurem Didym in 1000 Th. Wasser ganz farblos ist, so zeigt sich hierin zuerst das Auftreten von Absorptionslinien in einem farblosen Medium, ausgenommen die Frauenhofer'schen Linien.

---

6) *Ueber Algodonit, ein neues Mineral.*

In naher Beziehung zu dem Condurrit (s. dies. Journ. XXXIX, 204) steht ein Mineral, welches neuerdings in

kleinen Stücken aus der Silbergrube von Algodones bei Coquimbo zu Tage gebracht und von den Grubeneignern für gediegenes Silber gehalten wurde. Dieses Mineral ist nach F. Field (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. X. Jan.* 1858. *p.* 289) mit Kupferoxydul überzogen und tritt in Kalk auf, es ist auf frischem Bruch glänzend silberweiss, körnig und läuft an der Luft an. Spec. Gew. 6,902. Löslich in verdünnter Salpetersäure.

Die Analyse ergab im Mittel aus mehreren Analysen folgende procentige Zusammensetzung:

Kupfer	83,30
Arsenik	16,23
Silber	0,31
	99,84

Diese Zahlen entsprechen nahe genug einem Arsenkupfer von der Formel $Cu_{12}As$, welche verlangt

83,66 p. C. Kupfer
16,34 „ Arsenik.

---

7) *Ueber Hydroborocalcit.*

Dieses zuerst von Hayes und darnach von Ulex untersuchte Mineral, welches bisher allein in den Natronsalpeter-Ablagerungen Perus gefunden worden, kommt nach H. Haw (Sillim. Amer. Journ. Vol. XXIV. No. 71. p. 230) in einem Gypslager bei Windsor auf dem Besitzthum Clifton, Neu-Schottland, gleichzeitig mit Glaubersalz vor. Das letztere ist überwiegend vorhanden, bildet frisch entnommen glänzende Krystalle von $1^1/_2$ Zoll Länge und ist hie und da mit Gypskrystallen durchzogen. Die Massen des Hydroborocalcits gleichen denen von Hayes und Ulex beschriebenen äusserlich ganz, die runden bräunlichen Knollen bestehen innen aus einem Gewebe seidenglänzender faseriger Krystalle, deren spec. Gew. = 1,65, Härte = 1. Ausserdem finden sich die Hydroborocalcitkrystalle innig verwebt mit Glaubersalzkrystallen und bleiben zurück, wenn die Masse in Wasser gelegt wird.

Die Analyse der lufttrocknen bestausgewählten Hydroborocalcitkrystalle gab folgende Zahlen:

Natron	8,36	
Kalkerde	13,95	
Borsäure	41,97	(aus Verlust)
Wasser	34,39	
Schwefelsäure	1,29	
Magnesia	0,04	

Da Bittersalz beigemengt war, so wurde dieses mit kaltem Wasser ausgelaugt und das Mineral lieferte dann in 100 Th.:

		Berechnet.
Natron	7,21	7,82
Kalkerde	14,20	14,12
Borsäure	44,10	44,02
Wasser	34,49	34,04

Daraus ergiebt sich die Formel $\dot{N}a\ddot{B}_2 + \dot{C}a_2\ddot{B}_3 + 15\dot{H}$, nach welcher die oben stehenden Zahlen berechnet sind. Diese Formel unterscheidet sich von der Ulex' durch einen Mehrgehalt von $5\dot{H}$. Trotz dessen ist aber über die Identität beider Mineralien kein Zweifel, denn da Ulex vor der Analyse das Mineral ausgekocht hatte, so erlitt es dabei schon einen Wasserverlust, wie sich der Verf. überzeugte. Bei 100° nämlich verlor es im Mittel 7,91 p. C.

Es stimmt aber auch der Wassergehalt des lufttrocknen Hydroborocalcits mit dem von Hayes gefundenen überein, und demnach kann es nicht zweifelhaft sein, dass Letzterer den Natrongehalt übersehen hat, und dass die drei analysirten Specimina, die von Hayes, Ulex und Haw identisch sind. Zweckmässiger wäre es wohl, dies Mineral *Natroborocalcit* zu nennen, wie das schon von der Redaction von Kopp's Jahresber. 1849 vorgeschlagen ist.

---

8) *Wirkung des Broms auf Jodacetyl.*

Auf eine analoge Art, wie Würtz das Glycerin künstlich darstellte (s. dies. Journ. LXXI, 110) hat Dr. M. Simp-

son (Philos. Magaz. (4) XIV. No. 96. p. 544) die dem Glycerin correspondirende Verbindung aus der Essigsäurereihe $C_4H_6O_6$ darzustellen versucht. Er wählte als Ausgangspunkt die durch Zerlegung des Jodäthylens mittelst Kalilösung erhaltene Substanz, C_4H_3J, welche man Jodacetyl nennt und gewöhnlich als ein Homologon vom Jodacetyl, C_6H_5J, betrachtet. So wie letzteres lässt sich auch das Jodacetyl durch Brom in ein *Dreifachbromid*, $C_4H_3Br_3$, verwandeln, wenn es mit Ueberschuss von Brom in zugeschmolzenen Röhren bei 100° C. behandelt wird. Die Verbindung $C_4H_3Br_3$ ist rein farblos, süsslich von Geschmack und von erfrischendem Geruch, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure, von 2,663 spec. Gew. bei 0° C. und 186° C. Siedepunkt. Analyse:

			Berechnet.
C_4	9,14	9,07	8,99
H_3	1,27	1,16	1,11
Br_3	—	91,10	89,90

Wird das Dreifachbromid mit 3 Aeq. essigsaurem Silberoxyd und etwas Eisessig 6 Tage lang bei 120° C. erhalten, so erhält man zwar viel Bromsilber, aber es bildete sich dabei keine über 200° siedende, dem Glycerin entsprechende Verbindung. Die Ursache dieses negativen Resultats sucht der Verf. darin, dass das Dreifachbromid nicht wirklich das Dreifach-Jodacetyl sei, entsprechend dem Dreifach-Jodallyl, sondern vielmehr das schon von Würtz beschriebene gebromte Bromäthylen, $C_4H_3BrBr_2$, mit welchem es in Geruch, Siedepunkt und spec. Gew. völlig übereinstimmt, und homolog mit dem von Cahours entdeckten gebromten Brompropylen, $C_6H_5BrBr_2$. Ist dies wirklich der Fall, so lässt sich erwarten, dass das Jodallyl bei der Behandlung mit Brom sich ganz anders verhält als das Jodacetyl, zum weitern Beweis, dass beide nicht Homologa von einander sind.

LXVI.
Stauroskopische Beobachtungen.

Von
Prof. Dr. v. Kobell.

(A. d. Gel. Anzeigen d. k. bayer. Akad. d. Wissenschaften.)

(Mit Abbildungen auf Tab. II.)

Ich habe meine Beobachtungen, die Richtungen an Krystallen zu bestimmen, nach welchen die durch Doppelbrechung polarisirten Strahlen schwingen, fortgesetzt, und kann für die Reihen der rhombischen und klinorhombischen Krystalle den früheren einige hinzufügen:

Einfach chromsaures Kali.

Die Krystalle des einfach chromsauren Kali's sind isomorph mit denen des einfach schwefelsauren Kali's. Ich konnte die Pyramide *o* an Krystallen bestimmen, welche eine Comb. von *o* mit dem Doma *q* (Rammelsberg p. 185 u. 79) darstellen. Das Doma war nach der Brachydiagonale der Pyr. prismenartig verlängert.

Aus den Winkeln der Pyramide *o*

an den stumpfern Schtlkt. = 131° 38′
an den schärfern „ = 88° 0′
an den Randkanten = 111° 42′

berechnen sich die ebenen Winkel der Flächen

zwischen der Randkante u. stumpferen Schtlkt. = 72° 16′ 24″ = *a*
zwischen der Randkante u. schärferen Schtlkt. = 45° 24′ 32″ = *c*
zwischen den beiden Scheitelkt. = 62° 19′ 4″ = *b*

Für die Stellung der Fläche, dass *ac* Fig. 1 im Stauroskop horizontal eingestellt war, *a* links, zeigte sich die Drehung 16° — 17° *links*. Auf *bc* (dieses horiz. eingestellt) war die Drehung 28° — 30° *rechts*. Auf *ab* war die Drehung 2° — 3° *rechts*. Nimmt man den am constantesten sich zeigenden Drehwinkel auf *ac* = 16° links, so ergiebt die Einzeichnung des Kreuzes in das beobachtete Dreieck

die Drehung auf *bc* = 29° 24′ 32″ rechts
auf *ab* = 1° 43′ 36″ rechts.

Aus den frühern Beobachtungen geht hervor, dass mehrere isomorphe Krystalle wie Bittersalz und Zinkvitriol, schwefelsaures Talkerde-Ammoniak und die analogen Verbindungen von Kobaltoxyd und Nickeloxyd ziemlich ähnliche Drehwinkel haben, eine Vergleichung des schwefelsauren Kali's mit dem chromsauren zeigt, dass es hier nicht der Fall ist.

Die Drehwinkel sind nämlich:

	Schwefels. Kali.	Chroms. Kali.
auf *ac* =	7° 30′ links	16° links
auf *bc* =	38° 23′ rechts	29° 24′ 32″ rechts
auf *ab* =	10° 5′ rechts	1° 43′ 36″ rechts

Borsaures Ammoniak. $\dot{A}m\ddot{B}_5 + 8\dot{H}$.

Die Krystalle sind Rhombenpyramiden mit der basischen und makrodiagonalen Fläche.

Die Winkel der Pyramide sind nach Schabus

An den längeren Scheitelkanten = 115° 58′
An den kürzeren „ = 114° 33′
An den Randkanten = 98° 28′

Es berechnen sich daraus die ebenen Winkel der Flächen. Fig. 2.

Zwischen d. Randkt. u. läng. Schtlkte. = 58° 51′ 20″ = *a*
„ „ „ „ kürz. „ = 56° 21′ 22″ = *c*
Zwischen den beiden Scheitelkanten = 64° 47′ 18″ = *b*

Es konnten die Drehwinkel auf den beiden Scheitelkanten bestimmt werden.

War *ab* horizontal eingestellt, *b* links, so war die Drehung rechts fast constant 3°.

War *bc* horizontal eingestellt, *b* rechts, so war die Drehung nach rechts ebenfalls ziemlich constant $27^1/_2{}^0 - 28^0$.

Nimmt man den Drehwinkel auf *ab* = 3° nach rechts, so berechnet sich der Drehwinkel auf *bc* = 28° 12′ 4″ nach rechts und auf *ac* = 30° 38′ 18″ nach links. Die optischen Axen können auf der makrodiagonalen Fläche beobachtet werden, sie liegen mit der angenommenen Hauptaxe des Krystalls in einer Ebene oder wie diese Fläche an der Rhombenpyramide als ein Rhombus erscheint, in der Ebene der kurzen Diagonale dieses Rhombus. —

Am arseniksauren Natron und halb phosphorsauren Ammoniak (bei Rammelsberg p. 182 u. 124) konnte ich die basische Fläche *c* beobachten. Das Kreuz stellte sich nach den Diagonalen; am äpfelsauern Kalk stellte sich wie immer im rhombischen System das Kreuz auf der brachydiagonalen Fläche nach der Hauptaxe. —

Schwefelsaures Kadmiumoxyd.

Die Krystalle sind klinorhombisch. Es konnte das Prisma von 101° 16′ (q_2 bei Rammelsberg p. 104) beobachtet werden. War das Prisma nach der Hauptaxe eingestellt und lag die Endfläche *r′* oben links, so war die Drehung 12° links. Das Bild etwas trübe.

Eisenvitriol.

Ich habe schon in meinen früheren Abhandlungen erwähnt, dass ich von diesem Salz keine Krystalle erhalten konnte, an denen die Drehwinkel so correspondirten, wie es sonst im klinorhombischen System vorkommt. Vielfache Beobachtungen, auch an sehr gut ausgebildeten Krystallen haben mich nun überzeugt, dass das stauroskopische Verhalten des Eisenvitriols wie im klinorhomboidischen System stattfinde. Die Drehwinkel des Prisma's von 97° 40′ sind nämlich auf den Flächen *p* und *p′* Fig. 3 nicht gleich wie an einem klinorhombischen Prisma.

Wenn die Endfläche *c* oben links und das Prisma vertikal (der Turmalinaxe parallel) eingestellt wird, so ist die Drehung auf $p' = 39°$ nach links.

Wenn *c* nach oben rechts liegt und die Fläche *p* beobachtet wird, so ist für die Stellung wie vorhin die Drehung 18° — 20° nach rechts. Die entsprechenden Winkel konnten auch auf den parallelen Gegenflächen beobachtet werden. Auf der Endfläche stellte sich das Kreuz nach den Diagonalen, um aber zu erfahren, ob dadurch die ebenen Winkel halbirt wurden oder nicht, stellte ich mit geeigneten Krystallen besondere Messungen an, indem Fig. 4 einmal *bc* und dann *ab* horizontal eingestellt wurden.

Für *bc* (der Winkel in *b* oben links wie in der Figur) war die Drehung 43° nach rechts. Für *ab* (*b* oben rechts)

war die Drehung 38° nach links. Aus diesen Drehwinkeln ergiebt sich der stumpfe ebene Winkel der Endfläche = 99°, mit der Berechnung aus den Neigungswinkeln der Flächen nahe übereinstimmend, diese giebt nämlich 99° 18′; die Fläche verhält sich aber optisch nicht als ein Rhombus, sondern als ein Rhomboid, dessen Diagonalen sich unter Winkeln von 94° 19′ 30″ und 85° 40′ 30″ schneiden. Man findet diese Winkel nach Kupffer's Formel

$$\text{tang } \lambda = \frac{2 \text{ Sin } \beta . \text{ Sin } \gamma}{\text{Sin } (\beta - \gamma)},$$

s. die Fig. 4.

Ob diese Verhältnisse wesentlich sind, müssen weitere Beobachtungen lehren. Es wäre wohl möglich, dass der klinorhombische Charakter des Eisenvitriols nur scheinbar und die klinorhomboidische Krystallisation, welche das optische Verhalten anzeigt, durch geringe Winkeldifferenzen verdeckt wäre. —

Am (klinorhombischen) *Pyrophosphorsaur. Natron* konnte ich nur die Endfläche *c* (Rammelsberg Fig. 167 p. 137) beobachten. Wurde die Kante $\frac{c}{a}$ horizontal eingestellt, so stand das Kreuz normal.

Phosphorsaur. Natron. $\dot{N}a_2\ddot{\dot{P}} + 25\dot{H}$.
(Rammelsberg p. 126.)

An den Krystallen konnten die Winkel $p: p = 67° 50'$ und $112° 10'$ und $c: o' = 112° 5'$ gemessen werden. Fig. 5.

Wurde das Prisma *p* nach der Turmalinaxe eingestellt (vertikal) und lag die Endfläche *c* oben links, so war die Drehung *links* 30 — 33°, wurde die anliegende *p*. Fl. beobachtet und lag *c* oben rechts, so war die Drehung *rechts* 31°. Die erstere Fläche zeigt den Winkel immer etwas kleiner als die letztere.

Bernsteinsaures Ammoniak.

Es konnte am Prisma, welche Brooke angiebt Fig. 6 gemessen werden

$p': p = 135° 54'$
$p': b' = 100° 38'$
$b': p''' = 123° 18'$

Es konnte nur die Drehung auf der Fläche p' bestimmt werden. Wurde diese parallel der Prismenaxe vertikal eingestellt und lag die Fläche b' links, so war die Drehung ziemlich constant 25° nach rechts.

Ueber das krystalloptische Verhalten der Eiszapfen.

Bekanntlich stellen sich die Hauptaxen prismatischer Krystalle, welche die radicale stängliche oder fasrige Struktur an den Zapfen tropfsteinartiger Bildungen hervorbringen, in der Regel rechtwinklig gegen die Längenaxe der Zapfen, obwohl es Tropfsteine von Calcit giebt, an denen diese Zapfenaxe mit der Hauptaxe der Krystalle gleiche Lage hat. Ich habe dieses Verhältniss an den Eiszapfen untersucht und bei den meisten gefunden, dass das Ringbild im polarisirten Licht nicht erscheint, wenn man parallel der Zapfenaxe sieht oder durch Flächen, welche die Längenaxe der Zapfen rechtwinklig schneiden. Dagegen bemerkte ich diese Bilder, wenn auch mit einigen Störungen, wenn ich rechtwinklig zur Längenaxe durch die Zapfen sah. Es war aber keine radicale Stellung der Individuen bemerkbar, sondern sie lagen nur nach *einer* Richtung, denn schnitt ich an den Zapfen Flächen an, durch welche die Ringe mit dem Kreuz (oft mehrere aneinander) erschienen und dann zu diesen Flächen rechtwinklig andere, so dass ein vierseitiges Prisma entstand, so zeigte sich durch diese letztern kein Polarisationsbild. —

Interessante Streifungen an Quarzkrystallen.

Die hiesige Staatssammlung besitzt einen kleinen Quarzkrystall, P. ∞ P., der an beiden Enden vollkommen ausgebildet ist und an dem die Fig. 7 dargestellte Streifung vorkommt. Die Streifen scheinen nicht vollkommen parallel mit den Scheitelkanten der Pyramide zu gehen, aber nahezu. Sie rühren offenbar her von den Flächenspuren eines trigonalen Trapezoeders wechselnd mit solchen der Pyramidenfläche. Der Fundort des Krystalls ist nicht bekannt. Die Sammlung besitzt ferner Amethystkrystalle aus Brasilien, an denen das rhomboedrisch aus-

gebildete Ende nach den Scheitelkanten gestreift ist wie Fig. 8, eine Streifung, wie sie häufig beim Chabasit vorkommt. Die zwischenliegenden kleinen Flächen des die Pyramide complicirenden Rhomboeders sind glatt. Die Streifung, welche das nächste stumpfere Rhomboeder andeutet, hat etwas eigenthümliches, indem die Streifen breit sind und wie schwach geätzt erscheinen. An Bruchstücken dieser Krystalle bemerkt man, wahrscheinlich damit zusammenhängend, krumme Furchen und Zeichnungen, welche ganz das Ansehen haben, als hätte man mit dem Finger der Hand in eine zähe Masse einen Eindruck gemacht und, hätte sich die Zeichnung der Epidermis darauf fixirt.

LXVII.

Ueber die Lichterscheinung, welche gewisse Substanzen beim Erhitzen zeigen.

Von

H. Rose.

(Aus d. Ber. d. Berliner Academie.)

Gewisse metallische Oxyde, namentlich das Chromoxyd, die Zirconerde, die Titansäure, die Säuren des Niobs, so wie mehrere antimonsaure Salze zeigen ein merkwürdiges Phänomen des Erglühens, wenn sie einer höheren Temperatur ausgesetzt werden. Sie erleiden dadurch eine bedeutende Zustandsveränderung, und widerstehen dann hartnäckig dem Einfluss von starken Reagentien, welche dieselben im ungeglühten Zustande leicht auflösen oder zersetzen können. Schon Regnault hat bei seinen wichtigen Untersuchungen über die specifische Wärme der einfachen und zusammengesetzten Körper hierauf aufmerksam gemacht, und die Vermuthung ausgesprochen, dass bei diesen Oxyden die durch das Erglühen hervorgebrachte Veränderung mit einer Verringerung der speci-

fischen Wärme begleitet sein müsse. Dies durch Versuche zu entscheiden, ist indessen schwer oder unmöglich, weil alle die Oxyde, welche durch erhöhte Temperatur eine Lichterscheinung zeigen, im Hydratzustande dargestellt werden müssen; sie halten aber bei erhöhter Temperatur einen Theil des Wassers mit vieler Kraft zurück, und die letzten Antheile desselben entweichen erst bei einer Temperatur, die der, welche den Verdichtungszustand bewirkt, sehr nahe liegt. Dadurch wird es unmöglich, die Wärmecapacität vor dem Erglühen auch nur mit annähernder Genauigkeit zu bestimmen.

Der Verf. hat ferner bemerkt, dass, wenn man durch ein sehr lange anhaltendes gelindes Erhitzen das Wasser völlig oder fast völlig entfernt zu haben glaubt, die sehr lange dauernde Einwirkung der mässigen Temperatur bewirkt, dass beim Glühen die Lichterscheinung nicht mehr zu bemerken ist.

Dagegen hat Regnault bei mehreren isomeren Verbindungen einen Unterschied in der specifischen Wärme nicht nachweisen können, wie beim Kalkspath und Arragonit, und später hat er sogar gefunden, dass die beiden allotropischen Modificationen des Selens zwar eine verschiedene, aber in niedrigen Temperaturen dieselbe specifische Wärme zeigen. Auch die beiden Modificationen des Phosphors, so wie die glasartige und porcellanartige arsenige Säure zeigen nur höchst geringe Unterschiede in der Wärmecapacität.

Während die specifische Wärme bei den Oxyden, welche bei erhöhter Temperatur eine Lichterscheinung zeigen, nicht ermittelt werden kann, geht dies sehr gut bei mehreren in der Natur vorkommenden Mineralien, welche wie jene Oxyde bei erhöhter Temperatur eine Lichterscheinung zeigen, aber kein Wasser enthalten. Auch diese Mineralien zeigen nach der Erhitzung eine grosse Indifferenz gegen die Reagentien, durch welche sie im ungeglühten Zustande leicht zersetzbar sind.

Scheerer hat zuerst nachgewiesen, dass diese Mineralien nach der Lichterscheinung eine Volumsverminderung zeigen. Der Verfasser fand indessen später, dass

bei einem sehr merkwürdigen Minerale, dem Samarskit, der ebenfalls die Lichterscheinung beim Glühen zeigt, eine Verminderung in der Dichtigkeit stattfindet. Dies veranlasste ihn, einige Versuche über die Veränderungen anzustellen, welche diese Mineralien durch das Glühen hinsichtlich ihrer Dichtigkeit und ihrer specifischen Wärme erleiden. Der Verfasser wählte dazu den Gadolinit, welcher unter allen Mineralien die Lichterscheinung am auffallendsten und stärksten zeigt, und den Samarskit. Ersterer erleidet durch das Glühen eine Verminderung, letzterer dadurch eine Vermehrung des Volumens.

Der Gadolinit von Ytterby in Schweden zeigt nicht in allen Stücken dieselbe Dichtigkeit; selbst die verschiedenen Bruchstücke von einem und demselben grösseren Stücke zeigen ein verschiedenes specifisches Gewicht. Dasselbe wechselt in ungeglühtem Zustande von 4,097 bis 4,226; geglüht ist dasselbe aber 4,287 bis 4,456, wobei zu bemerken, dass die Stücke, welche im ungeglühten Zustande eine höhere Dichtigkeit zeigten, auch nach dem Glühen ein höheres specifisches Gewicht erhalten hatten. — Der Glühverlust betrug nur zwischen 0,38 bis 0,43 Procent.

Vielfältige Versuche zeigten, dass die specifische Wärme des Minerals sich durch Glühen vermindert, und zwar beinahe um ein $\frac{1}{14}$tel. Aber eine solche Verminderung kann sich einfach durch die Vermehrung der Dichtigkeit erklären lassen, welche der Gadolinit durch das Glühen erhält. Denn wir sehen im Allgemeinen, obgleich nicht immer, dass durch ein erhöhtes specifisches Gewicht die specifische Wärme vermindert wird. Aber nicht füglich wird dadurch die Lichterscheinung erklärt. Der Verfasser fand aber, dass beim Gadolinit dieselbe mit einer plötzlichen Entwicklung von Wärme begleitet ist. Er legte ganze Stücke des ungeglühten Gadolinits in eine Glasröhre von möglichst engem Durchmesser, welche an einem Ende zugeschmolzen worden war. Mit dem offnen Ende war die Glasröhre mit einer langen Thermometerröhre luftdicht in Verbindung gebracht, welche am Ende gebogen, in eine Flüssigkeit tauchte. Die Glasröhre mit den Gadolinitstücken wurde durch ein Kohlenfeuer zum

gleichförmigen Glühen gebracht, wodurch ein Theil der erhitzten Luft in einem gleichförmigen Strome durch die Flüssigkeit stieg. So wie aber bei einigen Stücken des Minerals die Lichterscheinung sich zeigte, wurde plötzlich die Luftentwicklung bedeutend stärker, nach Beendigung der Lichterscheinung aber eben so gleichförmig wie zuvor.

Die Temperatur, bei welcher die Lichtentwicklung des Gadolinits erfolgt, liegt zwischen dem Schmelzpunkte des Zinks und dem des Silbers.

Als auf ähnliche Weise wie der Gadolinit Chromoxyd und (durch Ammoniak gefällte) Titansäure behandelt wurden, so zeigte sich auch bei diesen während der Lichterscheinung ebenfalls eine reichlichere Luftentwicklung, doch nicht ganz so auffallend wie beim Gadolinit. Bei der Titansäure war diese Erscheinung um so schwächer, je mehr die gefällte Säure mit heissem Wasser ausgewaschen worden war.

Der Samarskit, ein Mineral aus dem Ilmengebirge in Sibirien, ist zuerst von G. Rose beschrieben und von ihm Uranotantal genannt worden. Später haben dasselbe die Herren Wornum, Peretz und Chandler in dem Laboratorium des Verfassers untersucht. Er besteht aus unterniobsaurem Eisenoxydul und Yttererde; eine bedeutende Menge der Unterniobsäure ist indessen durch Uranoxyd ersetzt. Der Verfasser hat das Mineral Samarskit genannt, zu Ehren des Herrn von Samarski, durch dessen gefällige Uebersendung grosser Mengen des seltenen und interessanten Minerals er in den Stand gesetzt wurde, umfassende Untersuchungen mit demselben anzustellen.

Der Samarskit zeigt beim Glühen eine schwächere Lichterscheinung als der Gadolinit. Aber durch das Glühen entsteht nicht eine Verringerung, sondern eine Vergrösserung des Volumens. Die Dichtigkeit des Samarskits weicht in den verschiedenen Stücken eben so von einander ab, wie beim Gadolinit. Der Verfasser fand dieselbe bei dem ungeglühten Mineral zwischen 5,614 und 5,764; nach dem Glühen aber 5,407 bis 5,37. Er erleidet dabei keinen grösseren Gewichtsverlust als der Gadolinit, doch ist derselbe oft schwerer zu bestimmen, da das Mineral

bisweilen beim Erhitzen sehr heftig decrepitirt. Er betrug zwischen 0,37 bis 0,44 Proc.

Bei der Bestimmung der specifischen Wärme des ungeglühten und des geglühten Samarskit wurde ein so geringer Unterschied gefunden, dass es sehr zweifelhaft blieb, ob überhaupt ein Unterschied stattfindet.

Eben so ungenügend wie die Versuche über die Wärmecapacität des Samarskit in seinem ungeglühten und geglühten Zustande waren die, welche über das Freiwerden von Wärme während des Glühens und beim Auftreten des Lichtphänomens angestellt wurden. Als derselbe Apparat, der zu den Versuchen mit dem Gadolinit und mit mehreren Oxyden gedient hatte, angewendet wurde, konnte nie unzweideutig ein Freiwerden von Wärme bemerkt werden.

Während beim Gadolinit die Lichterscheinung durch's Erhitzen genügend aus dem Freiwerden von Wärme erklärt wird, das direct nachgewiesen werden kann, und daher in einem wirklichen Erglühen besteht, während auch die Volumsverminderung durch das Glühen und der dadurch erfolgende mehr indifferente Zustand damit im innigen Zusammenhange steht, bemerken wir beim Samarskit zwar eine Lichterscheinung, aber kein Freiwerden von Wärme und keine grössere Dichtigkeit, sondern sogar eine nicht unbedeutende Volumsvergrösserung.

Nur in einer Hinsicht zeigen der geglühte Gadolinit und der geglühte Samarskit eine gewisse Aehnlichkeit. Der Samarskit ist im ungeglühten Zustande durch Chlorwasserstoffsäure obgleich schwer aufschliessbar; er verliert aber diese Eigenschaft durch's Glühen.

Es ist möglich, dass auch durch's Erhitzen des Samarskits Wärme frei wird, aber sie wird dann sogleich zur Ausdehnung des Minerals verbraucht, und die geringere Dichtigkeit des Samarskits nach dem Glühen ist diesem Zustande zuzuschreiben.

Es findet eine Aehnlichkeit zwischen der Lichterscheinung, welche der Samarskit beim Glühen zeigt und dem Leuchten statt, welches die Krystalle der arsenigen Säure zeigen, wenn sie aus der Lösung der glasartigen

Modification derselben in Chlorwasserstoffsäure sich abscheiden. Auch bei diesem Leuchten konnte der Verfasser keine Wärmeentwicklung wahrnehmen. Nach Guibourt hat die glasartige Säure ein höheres specifisches Gewicht als die porcellanartige. Wenn also die arsenige Säure durch Krystallisation aus einer Modification in die andere übergeht, so findet dabei eine Lichterscheinung statt, aber kein Freiwerden von Wärme und eine Volumsvergrösserung.

Der Verfasser zieht aus den freilich sehr wenigen Versuchen den Schluss, dass, wenn bei dem Uebergange von gewissen Körpern aus einer isomerischen Modification in die andere, eine plötzliche Lichterscheinung sich zeigt, dieselbe von zweierlei Art sein kann. Sie ist entweder mit einem deutlichen Wahrnehmen von Wärme verbunden, und dann erfolgt eine Volumsverminderung des Körpers, und dies ist wohl der häufigste Fall, oder es kann bei der Lichterscheinung kein Freiwerden von Wärme bemerkt werden, und dann ist der Uebergang aus der einen in die andere Modification mit einer Volumsvermehrung verknüpft.

Aber die Versuche geben uns keinen Aufschluss über die Ursache der Lichterscheinung selbst, und haben nur gezeigt, dass dieselbe nicht immer in einem Glühen besteht, welches durch Freiwerden von Wärme hervorgebracht wird.

LXVIII.

Einige chemische Versuche über die Luft der Wohnhäuser.

Zur Lösung der äusserst schwierigen Frage nach der chemischen Ursache, wodurch die Luft geschlossener, bewohnter Räume ungesund wird, hat H. E. Roscoe (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. X, No.* 39. *p.* 251.) einige Beiträge geliefert.

Die Atmosphäre eines bewohnten geschlossenen Raumes wird zur Einathmung untauglich, lange bevor der

grössere Theil ihres Sauerstoffgehalts verschwunden ist. Blosse Spuren von Verbrennungsprodukten sind hinreichend, eine ungesunde Luft zu erzeugen, selbst wenn die wesentlichen Bestandtheile derselben noch im normalen Betrag vorhanden sind. Man kann daher nur durch die Menge der Luft beigemengten Unreinigkeiten, nicht durch eine Verminderung an Sauerstoff beurtheilen, ob eine Luft gesund zu athmen ist.

Die Ursachen der Verschlechterung einer Atmosphäre der Wohnhäuser sind wesentlich folgende:

1) Die Anwesenheit ungebührlich grosser Mengen von Oxydationsstufen des Kohlenstoffs und anderer giftiger Gase,

2) zu viel oder zu wenig in der Luft gelöster Wasserdampf,

3) faulende organische Stoffe, Effluvien, vegetabilischen oder animalischen Ursprungs,

4) ungewöhnliche Temperaturerhöhung, entstehend durch Verbrennungswärme.

Eine dieser vier Quellen der Luftverderbniss in bewohnten Räumen ist schon der Gesundheit darin lebender Thiere nachtheilig. Im Allgemeinen treten alle vier zugleich auf, und daher muss ein zweckmässiges Ventilationssystem allen vier entgegen wirken.

Um zu wissen, wie man am besten die durch Athmung und Verbrennung von Leuchtstoffen erzeugte Kohlensäure vermindern soll, müssen wir den Betrag der durch die thierischen Körper und die Beleuchtung entwickelten Kohlensäure kennen und ferner erforschen, ein wie kleines Quantum von Oxydationsstufen des Kohlenstoffs den fraglichen Thieren schädlich ist. Nach Scharling athmet ein gesunder, erwachsener Mensch stündlich 34,8 Grm. = 17,52 Liter Kohlensäure aus, nach Vierordt's und Hutchinson's indirecter Bestimmungsmethode aber 22,08 Liter. Man nehme daher das Mittel von beiden, 19,8 Liter, als die in einer Stunde entwickelte Kohlensäuremenge.

Ueber die beim Athmen schädliche Kohlensäurequantität fehlen bis jetzt directe Versuche. Man nimmt gewöhnlich an, dass Luft mit mehr als 1 p. C. Kohlensäure

nachtheilig sei und solche mit mehr als 0,5 p. C. auch, wenn sie längere Zeit eingeathmet wird (Leblanc, Peclet.) Es ist daher noch nicht die Behauptung gerechtfertigt, dass der kleinste Ueberschuss über den normalen Kohlensäuregalt ($\frac{4}{10000}$) nicht schädlich sei, und es kann keine Grenze für die Unschädlichkeit der Kohlensäure gegeben werden.

Die Ventilation muss daher auf eine möglichste Verminderung dieses Gases hinstreben, ohne andere Nachtheile, wie Zug und Temperaturerniedrigung, mit sich zu führen.

Kohlenoxyd ist für den thierischen Körper ein heftigeres Gift als Kohlensäure, denn im Betrag von 1 p. C. der Luft beigemengt, ist es unmittelbar gefährlich.

Der mittlere jährliche Gehalt der Luft an Wassergas ist ungefähr 75 p. C. der Sättigungsmenge; daher man von diesem Verhältniss in geheizten Räumen nicht wohl abweichen sollte. Es hat sich auch bewährt im Haus der Lords, dass die Luft angenehm zu athmen ist, wenn bei 17,8° C. die Differenz zwischen der trocknen und nassen Thermometerkugel mehr als 1,7° C. und weniger als 5° C. ist, d. h. zwischen 82 und 55 p. C. der Sättigung.

Die chemische Natur und Erforschung der organischen Effluvien hat sich bisher aller Untersuchung entzogen und man kann höchstens einen entsprechenden Betrag an Kohlensäure auf Rechnung der faulenden Materien kommend, mit in Anschlag bringen.

Die Ansichten über die Menge der Luft, welche zum gesunden Leben nothwendig sei, sind sehr verschieden. Peclet meint, dass 5 Cub.-Fuss pro Minute erforderlich seien und begründet dies auf einen Versuch in Schulen, wobei aller Geruch und Beklemmung entfernt und die halb mit Feuchtigkeit gesättigte Luft nach Aufnahme des Wasserdampfs vom Körper ganz gesättigt austrat. Die geringste Menge ist nach Vierordt $2\frac{1}{2}$ Cub.-F., nach Reid 10 Cub.-F. und nach Arnott 20 Cub.-F. in der Minute. Zufolge der vom Verf. in Barracken und Schulen angestellten Versuche sind 10 Cub.-F. pro Kopf und Minute nicht hinreichend, alle Effluvien wegzuschaffen und

die Kohlensäure angemessen zu vermindern, und wohl 20 Cub.-F. mögen nöthig sein, wenigstens in den Schlafräumen der Soldaten.

Zwei wichtige Fragen in Bezug auf die Ventilation sind noch ganz unerledigt, nämlich: wann ist ein bewohnter geschlossener Raum ungesund oder nicht und wie stark ist der Luftwechsel durch zufällige Ventilationsquellen wie Fenster, Thüren? etc. Die erste Frage setzt eine weitläufige physiologisch-chemische Untersuchung voraus und kann zur Zeit gar nicht beantwortet werden. Die zweite erfordert ebenfalls eine Reihe ausgedehnter Versuche, von denen der Verf. nur einen kleinen Theil unternommen hat und deren Resultate nachstehend mitgetheilt sind.

Kohlensäuregehalt einer Zimmerluft.

In einem Raum von 2560 Cub.-F. (engl.) ohne Feuer und mit geschlossenen (4) Thüren, (2) Fenstern und Kamin wurde eine Quantität Kohlensäure entwickelt und alle halbe Stunden der Gehalt bestimmt. Temperat. 11,1°. Barom. 0,7546 M. Zwei Personen waren im Zimmer.

	0h0′	0h30′	1h0′	1h30′
Gewicht der C̈ in Grm.	0,0135	0,0062	0,0058	0,0058
Volum d. abgelauf. Wassers	1 Liter	1 Liter	1 Liter	1 Liter
Gehalt an C̈ in 1000 Th. Luft	7,207	3,310	3,099	3,099

Darnach ist der Austausch der Luft durch geschlossene Fenster etc. sehr schnell, wie auch schon Pettenkofer beobachtet hat.

Diffusionsversuch durch Backsteine.

Um die Durchlässigkeit der Backsteine und des Mörtels der Mauern zu prüfen, wurde ein Backstein mittelst Pech auf das eine Ende einer 3 Fuss langen, 9 Zoll breiten und $4^1/_2$ Zoll tiefen Büchse gekittet, die inwendig mit Pech überzogen war und durch seitlich eingesetzte Röhren mit Kohlensäure versehen wurde. Nach einigen Minuten wurde zuerst eine Probe der darin enthaltenen Luft analysirt und dann nach grösseren Zwischenräumen weitere Proben. Zur Controle für die Dichtigkeit der Büchse

le eine zweite mit einem völlig überpichten Backstein so behandelt.

A. Mit blossem Backstein.

1) Gleich nach der Füllung.

	Vol.	reduc. auf 0° C. u. 0.76 M.	Bar.	C.
ewandtes Gasvolum	122,1	114,8	0,7410 M.	10,2°
ı Absorption der C̈	102,8	95,4	0,7320 M.	10,2°

2) 1 Stunde später.

ewandtes Gas	104,3	95,6	0,7243	10,2°
h Absorption der C̈	89,1	82	0,7196	7,7°

3) Nach 2 Stunden.

ewandtes Gas	104,3	96,9	0,7268	7,7°
h Absorption der C̈	92,5	85,1	0,7206	8,5°

B. Mit dem verpichten Backstein.

Vol.	Bar.	°C.	reduc. auf 0° u. 760 M. M.
92,7	0,7053	6,6	84,0
79,5	0,6974	5,3	71,6

Gleich nach der Füllung.

3 Stunden später.

115,6	0,7233	6,0	107,7
101,6	0,7235	7,0	94,3

Luft in A,1 enthielt 16,96 p. C. C̈ u. verlor in 1 Stunde 2,74 p. C.
„ 2 „ 2,05 „
4,79

„ A,2 „ 14,22 „
„ A,3 „ 12,17 „

Da aber zufolge der Undichtigkeit der Büchse die ısion in B während 2 Stunden 1,54 p. C. betrug, so ɛbt sich für A,2 statt 4,79 nur 3,25 p. C. auf einem .lbetrag von 16 p. C. Kohlensäure. Dies ist sehr beend und beweist die wohlthätige Wirkung der Ziegelern, die nicht nur Feuchtigkeit aufnehmen und abgesondern auch starke Diffusion der Luft gestatten, vor·esetzt, dass sie trocken und nicht mit Anwurf überlet sind.

Kohlensäure und Wassergehalt verschiedener geschlossener Räume.

Die nächsten Versuche beziehen sich auf die Ermittelung der Kohlensäure und des Wasserdampfs, auch einmal auf die des Kohlenoxyds und Kohlenwasserstoffs. Mittelst eines Aspirators wurde ein bekanntes Volum v Luft unter bekanntem Druck P und Temperatur t durch ein Röhrensystem gesaugt, von denen die ersten beiden mit Schwefelsäure befeuchteten Bimstein, die nächsten zwei weiches Kalihydrat und die letzten zwei Schwefelsäure enthielten. Das Volum trockner Luft v' bei 0° C. und 0,76 M. B. war

$$v' = \frac{v.(P-p)}{(1+0{,}00366\,t)\,0{,}76}$$

wobei p = Tension des Wasserdampfs bei t° C. Das Volum Kohlensäure bei 0° C. und 0,76 B. wurde gefunden durch Multiplikation der Gewichtszunahme des Kaliapparates mit 503,27. Mehr als zwei Kaliapparate vorzuschlagen, zeigte sich als unnütz.

Die Resultate der Versuche sind in der unten stehenden Tabelle zusammengestellt, und als Prüfung für die Richtigkeit der Methode und Apparate diente das Experiment a.

a) Kohlengehalt der Luft von London am 27. Febr. 1857.

b) „ „ „ „ Wellington Barrack's Haus B, Zimmer 16. Capacität des Zimmers 7920 Cub.-Fuss Anwesend 16 Mann während 6 Stunden. Alle Ventilatoren geschlossen, ausser dem über den Feuerraum. Rost von gewöhnlicher Weite, Dimensionen des Schornsteins 6 Fuss über dem Boden 1 F. 4 und 9 Zoll. Schwaches Feuer auf dem Rost. Alle Thüren und Fenster geschlossen. Die Luft ist gesammelt 2 F. 6 Zoll über dem Boden.

c) Genau wie in b.

d) Verhältnisse wie in b, nur hatten 20 Mann statt 16 im Zimmer geschlafen. Es wurde in diesem Versuch das der Kohlensäure beraubte Gas über glühendes Kupferoxyd geleitet und dabei Wasser und Kohlensäure gesammelt, die von Kohlenoxyd oder Kohlenwasserstoff herrührten.

e) Grosse Tagschule für Knaben. Capacität des Rau-
es 22140 Cub.-F. Anwesend 164 Knaben, während $2^1/_2$
unden. Unvollkommene Ventilation durch das Stuben-
min und andere zufällige Quellen.

f) Schulstube von 4640 Cub.-F. mit 67 Knaben besetzt.
entilation wie vorher in e.

g) Eine unventilirte 950 Cub.-F. grosse Familienwoh-
ng mit Personen. Schwaches Feuer im Kamin. α) 6 Zoll
nter der Zimmerdecke mitten im Zimmer. β) $2^1/_2$ Fuss
ber dem Boden unter der Oeffnung der Kaminröhre.

h) Schulstube von 4640 Cub.-F. mit 70 Knaben ge-
illt. α) 6 Zoll unter der Decke. β) 3 Fuss über dem Bo-
en unter dem Niveau der Kaminröhrenöffnung. Ventila-
on durch Kaminrohr.

i) Daselbst ebenfalls zwei Proben. α) 6 Zoll unter der
ecke, β) $2^1/_2$ Fuss über dem Boden.

k) Wie in e. α) 6 Zoll unter der Decke, β) 3 Fuss
ber dem Boden.

l) In Wellingtons Barracks Raum wie in b, versehen
it Arnott's Ventilation. Feuer fast verloschen. 20 Mann
nwesend. Kamin und Ventilator ganz offen. α) 3 Zoll
nter der Decke. β) $2^1/_2$ über dem Boden.

m) Luft aus dem Parterre und der Gallerie eines an-
ändig gefüllten Theaters.

α) 4 Fuss über dem Sperrsitze des Parterrs.

β) 34 „ „ „ „ „ „ gegenüber
er Gallerie.

Tabelle.

	Gewicht der Kohlensäure.	Gewicht des Wassers.	Vol. der aspirirten Luft Liter.	Luft Temp. C.	Barom. in Meter.	Temperatur der Kugeln nass C.	Temperatur der Kugeln trocken C.	Reduc. Volum auf 0° und 760 M.M. der Luft Liter.	Reduc. Volum auf 0° und 760 M.M. der C C. C.	Kohlensäurevolum in 10000 Volum Luft.
	Grammen	Grammen								
a)	0,0308	0,2410	43,2	8°	0,7725	—	—	42,28	15,50	3,7
b)	0,0985	0,3438	42	15°	0,775	13,2	16,8	39,93	49,58	12,42
c)	0,0810	0,2653	36	14,9°	0,776	11,2	14,7	34,29	40,77	11,89
d)	0,0801	—	30	12,5°	0,764	8,4	11,7	28,43	40,32	14,18
e)	0,0519	—	12	18°	0,759	16,7	19,1	11,01	26,12	23,71
f)	0,0687	—	12	12°	0,7478	10,6	12,4	11,15	34,57	31,9
g) α.	0,0266	—	12	16°	0,7425	—	—	11,03	14,09	12,13
g) β.	0,0280	—	12	16°	0,7425	—	—	11,03	14,09	12,76
h) α.	0,0719	—	12	14,5°	0,7427	—	—	10,95	36,19	33,05
h) β.	0,0708	—	12	14,5°	0,7427	—	—	10,95	35,63	32,53
i) α.	0,0239	—	12	12,5°	0,7627	—	—	11,35	27,12	23,9
i) β.	0,0555	—							27,93	24,59
k) α.	0,0590	—	12	15°	0,7485	—	—	11,01	29,69	26,96
k) β.	0,0645	—							32,46	29,49
l) α.	0,0308	—	12	16°	0,7640	—	—	11,20	15,50	13,82
l) β.	0,0375	—							18,87	16,84
m. α.	0,0547	—	12	23°	0,7376	—	—	10,44	27,53	26,37
m. β.	0,0444	—	8			—	—	6,96	22,34	32,12

Im Versuch d wurde ausser den angeführten Bestandtheilen noch 0,0102 Grm. Kohlensäure und Wasser aufgefangen, welche von verbranntem Kohlenwasserstoff oder Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoff herrührten. Nimmt man an, es sei Kohlenoxyd und Sumpfgas gewesen, so würde deren Volum $\frac{1}{10000}$ des Luftvolums ausgemacht haben.

Der Betrag der Ventilation kann chemisch und physikalisch ermittelt werden. Nimmt man an, dass ein Mensch 0,686 Cub.-Fuss Kohlensäure in der Minute ausathmet und man hat das Quantum ausgeathmeter Kohlensäure in einem bewohnten Raum bestimmt, so lässt sich brechnen, mit wie viel Luft diese Kohlensäure vermischt werden muss, um auf den gefundenen procentigen Gehalt zu kommen. Dabei muss natürlich der normale Kohlensäuregehalt der Luft mit berücksichtigt werden. In dem Versuch b z. B. athmen 16 Mann in 6 Stunden 65,86 Cub.-Fuss Kohlensäure aus; um diese auf den gefundenen procentigen Gehalt 0,1242 zu verdünnen, würden 76000 Cub. Luft erforderlich sein, d. h. in 6 Stunden müssen 76000 Cub.-Fuss Luft durch's Zimmer streichen, dies macht 13,3 Cub.-Fuss pro Mann und Minute, eine Quantität, die nicht zureicht, alle Effluvia mit zu entfernen. — Physikalisch lässt sich der Ventilationsbetrag nach den bekannten Daten: Dimensionen, Höhe und Temperatur des Schornsteins, Temperatur der äussern Luft, Querschnitt des Rostes berechnen. Darnach würden im vorigen Fall 35 Cub.-Fuss Luft pro Minute durch den Schornstein entweichen, eine Menge, welche unzureichend ist und ausweist, dass die grössere Menge durch Fenster, Thüren und Mauern gehen muss.

In den Versuchen e und f berechnet sich ein Luftwechsel von 4 Cub.-Fuss pro Kopf und Minute, ein Beleg dafür wie völlig ungenügend die zufälligen Ventilationsquellen für Räume sind, in denen eine schnelle Kohlensäureentwicklung stattfindet.

Die häufige Annahme, dass die erhitzte Kohlensäure sich in den obern Theilen des Zimmers vorzugsweise anhäufe, war von theoretischem Standpunkte aus schon sehr unwahrscheinlich und sie hat sich auch weder für schwach

ventilirte Zimmer (Versuch g) noch für stärker ventilirte (h bis l) bewährt. Die Differenzen im Kohlensäuregehalt der beiden gleichzeitig aufgesammelten Luftschichten sind unbedeutend. Dagegen zeigen sie sich erheblich in Versuch m, bei bedeutend höherer Temperatur, grösserer Menschenmasse und Verbrennung ansehnlicher Mengen Gas.

LXIX.

Ueber die Trennung des Jods, Broms und Chlors, deren relative Verwandtschaft zum Silber, und einige Analysen ihrer Verbindungen mit Silber, die in Chile vorkommen.

Von

Fred. Field.

(Quart. Journ. of the Chem. Soc. X, No. 39, p. 234.)

Obgleich Brom- und Jodsilber in erhöhter Temperatur durch Chlor zersetzt werden, so werden doch das Chlorsilber durch Bromkalium und das Brom- und Chlorsilber durch Jodkalium zerlegt. Selbst heisse concentrirte Salzsäure wirkt nur schwach auf Jodsilber und bedarf mehrtägigen Siedens zur vollständigen Zerlegung. Es ist die Ansicht der Chemiker, dass die Verwandtschaft des Chlors zum Silber die aller übrigen Elemente übertreffe und Gmelin (Handbuch) behauptet, alle, auch die unlöslichen Silbersalze würden durch Lösungen von Metallchloriden in Chlorsilber umgewandelt. Aus den folgenden Versuchen geht aber hervor, dass Brom grössere Verwandtschaft zum Silber hat, als Chlor, und Jod noch grössere als Brom.

Wenn eine Lösung von Bromkalium und Chlornatrium zugleich (nicht im Ueberschuss) zu einer Lösung von salpeter*saurem* Silberoxyd gesetzt wird, so fällt keine Spur Chlorsilber,

so lange noch etwas Brom in Lösung ist. Wählt man z. B. 1 Aeq. KBr und 1 Aeq. NaCl auf 1 Aeq. $\dot{A}g\ddot{\ddot{N}}$, so bleibt NaCl völlig unzersetzt. Wählt man 1 Aeq. KBr., 1 Aeq. KJ und 1 Aeq. NaCl, so wird nur Jodsilber ausgeschieden.

Wird Chlorsilber mit Bromkaliumlösung digerirt, so tritt vollständige Zersetzung ein, und es löst sich Chlorkalium. Dasselbe geschieht, wenn Jodkaliumlösung angewendet wird und wenn Bromsilber mit Jodkalium digerirt wird, so entsteht nur Jodsilber, indem das Brom verdrängt wird.

Schüttelt man überschüssiges Chlorsilber mit Jodkakaliumlösung und erwärmt einige Stunden, so ist keine Spur Jod mehr in Lösung. Wird Brom- oder Jodsilber mit Chlornatrium digerirt, so tritt keine Zersetzung ein und eben so wenig, wenn Jodsilber mit Bromkalium behandelt wird.

In nachstehenden Versuchen, in denen alle Reagentien vollkommen rein waren, wurden Jod- und Bromkalium und Chlornatrium erhitzt, bis sie keinen Gewichtsverlust mehr erlitten.

10 Grm. NaCl, in Wasser gelöst, wurden zu überschüssigem, salpetersauren Silberoxyd gesetzt, der Niederschlag auf dem Filter vollständig ausgewaschen und hierauf mit einer Lösung von 15 — 20 Grm. Bromkalium in 2 Unzen Wasser digerirt. Das meiste Chlorsilber wurde sogleich gelb und nach achtstündiger Digestion betrug der gewaschene, getrocknete und bis zum Schmelzen erhitzte Niederschlag 32,04 Grm.; er hätte, völlig in AgBr umgewandelt, 32,09 Grm. wägen müssen.

10 Grm. NaCl, genau wie vorher behandelt, nur dass statt Bromkalium Jodkalium angewandt wurde, lieferten nach zehnstündiger Digestion 40,17 Grm. Niederschlag; das völlig in Jodsilber verwandelte Chlormetall hätte 40,13 Grm. betragen müssen.

10 Grm. KBr, wie vorher das NaCl behandelt, und der Niederschlag von Bromsilber mit Jodkalium digerirt, gaben

19,71 Grm.; das Gewicht des erhaltenen Jodsilbers hätte 19,73 Grm. sein müssen.

10 Grm. KBr wurden in Bromsilber verwandelt, dessen Gewicht 15,78 betragen musste; dieses 8 Stunden mit einer Chlornatriumlösung digerirt, wog nach dem Waschen, Trocknen u. s. w. 15,77 Grm. Das Filtrat enthielt keine Spur Brom.

10 Grm. KJ wurden wie im letzterwähnten Versuch in Jodsilber verwandelt und dieses mit Chlornatriumlösung erhitzt. Der Niederschlag betrug 14,13 Grm., er hätte 14,14 Grm. Jodsilber sein sollen. Das Filtrat enthielt keine Spur Jod.

Alle erwähnten Filtrate wurden lange Zeit mit Schwefelwasserstoff behandelt, und hiebei schwärzte sich nur das eine, welches etwas überschüssiges Jodkalium vom abfiltrirten Jodsilber enthielt.

Nach dem Bisherigen schien es ausführbar, Chlor, Jod und Brom leicht von einander zu trennen. Dies geht auch in der That an, aber es ist grosse Vorsicht nöthig, weil ein Ueberschuss des Fällungsmittels, namentlich warm und concentrirt, leicht vom Niederschlage etwas auflöst. Folgendes sind die Ergebnisse der in Bezug auf die Trennung angestellten Versuche:

I. Je 5 Grm. von KJ, KBr und NCl wurden, in Wasser gelöst, mit Ueberschuss von salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Der gewaschene und geglühte Niederschlag wog 27,19 Grm. (berechnet 27,21.) Eben so viel der drei Salze wurde ebenfalls in die Silberverbindung übergeführt und der Niederschlag kalt 10 Stunden lang mit Bromkaliumlösung digerirt; der Niederschlag wog alsdann 30,87 Grm. Da nun die Differenz zwischen den Atomgewichten*) des Broms und Chlors (Br — Cl) sich verhält zum Atomgewicht des Chlorsilbers, (AgCl) wie die im Versuch gefundene Differenz (a) zu der zu ermittelnden Menge Chlor-

*) Die Aequival., die der Rechnung zu Grunde liegen, sind: Ag = 108 . Br = 80 . Cl = 35,5 . J = 127.

silber (x), so ergiebt sich diese letztere aus der obigen Zahl (30,87 — 27,19 = 3,68) zu 11,86, denn

$$44{,}5 : 143{,}5 = 3{,}68 : 11{,}86.$$

Die Quantität Chlorsilber, die aus 5 Grm. Chlornatrium entsteht, sollte aber sein 12,25; der Versuch hat also etwas zu wenig geliefert. Ein zweites Experiment, in welchem die Bromlösung warm gehalten wurde, gab 30,95 Grm. und diese entsprechen, nach der oben angegebenen Art berechnet, 12,13 Grm. Chlorsilber.

II. Je 5 Grm. KJ, KBr und NaCl wurden wie oben in Silbersalze umgewandelt und der Niederschlag, 12 Stunden lang mit Jodkaliumlösung digerirt, betrug 36,83 Grm. Berechnet man nach derselben Gleichung, wie vorher angewendet wurde J — Br : AgBr = a : x den Jodsilbergehalt, so erhält man

$$47 : 188 = 36{,}83 - 30{,}87 : 23{,}84$$

also 30,87 — 23,84 = 7,03 Jodsilber. Die Rechnung für 5 Grm. Jodkalium verlangt 7,07 Grm. Jodsilber.

Nachstehende Uebersicht zeigt das Resultat der Versuche verglichen mit der Rechnung:

			Die Rechnung erfordert
5 Gr. KJ	gaben 7,03 AgJ	= 3,80 J	7,06 AgJ = 3,81 J
„ KBr	„ 8,26 AgBr	= 3,51 Br	7,87 AgBr = 3,34 Br
„ NaCl	„ 11,86 AgCl	= 2,92 Cl	12,25 AgCl = 3,02 Cl

Obwohl die beschriebene Methode langwierig zu sein scheint, ist sie es in der That nicht. Man giebt die abgewogenen drei gleichen Theile in drei Flaschen mit Glasstöpseln, zu jedem ungefähr 1 Unze Wasser nebst überschüssiger Lösung des salpetersauren Silberoxyds und schüttelt heftig. In wenigen Minuten kann man von dem Niederschlag abfiltriren und die Fällung mit heissem Wasser auswaschen. Dann wird No. 1. getrocknet und gewogen, No. 2. mit Bromkalium und No. 3. mit Jodkalium digerirt. Die grösste Sorge muss, wie oben bemerkt, auf die richtige Concentration der Lösungen von Brom- und Jodkalium gerichtet werden, damit sie nicht schon in der Kälte vom Niederschlag auflösen, und es müssen namentlich in Rücksicht darauf noch mehr Versuche angestellt werden,

ehe die Methode in die quantitative Analytik eingeführt werden kann.

Mittelst dieses Verfahrens wurden einige der als Mineralien vorkommenden Silberverbindungen der Provinz Atacama, District Chañarcillo, analysirt, von denen auch einige Domeyko und Yorke (s. dies. Journ. LV, 233) untersucht haben.

Reines *Chlorsilber*, frisch aus der Grube genommen, ist ganz farblos und lässt sich wie Horn in durchsichtige Stücke schneiden. An der Sonne wird es bald dunkel purpurfarbig. Dieses Mineral ist seltener, als man gewöhnlich anzunehmen pflegte. Die hauptsächlichsten Erze, welche in grossen Quantitäten der Grube entlehnt und direct dem Amalgamationsprocess unterworfen werden, sind Chlorobromide. Eine Probe des aus der Grube Republicana stammenden Chlorsilbers bestand aus 75,27 p. C. Silber und 24,73 p. C. Chlor.

Die in der Natur vorkommenden Chlorobromide und das Chlorid zersetzen ebenfalls Jodkaliumlösung trotz ihrer Dichtigkeit in der Struktur; das Hornerz überzieht sich sogleich mit einem gelben Ueberzug und in einigen Wochen ist alles Jod aus der Lösung verschwunden.

Die Erzadern in Chañarcillo sind für den Geologen bemerkenswerth; es giebt daselbst Muscheln, unberührt von der Wirkung des Feuers, mit nahezu frischen Farben, aus deren halb geöffneter Mündung metallisches Silber herausragt.

Krystallisirtes Chlorsilber. Wenn nach Löwig aus einer heissen Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd das Chlorsilber sich ausscheidet, so erhält man bekanntlich kleine Octaëder. Diese sind nach völligem Auswaschen selbst feucht an der Sonne unveränderlich und man könnte sie allotropisches Chlorsilber nennen; sie lösen sich leicht in Ammoniak und haben die Zusammensetzung AgCl.

Wenn Calomel mit salpetersaurem Silberoxyd gekocht wird, so löst sich kein Chlorsilber; bisweilen schwärzt sich bei Zusatz des Silbersalzes die Masse, aber im Kochen verschwindet die Schwärzung wieder.

Krystallisirtes Jodsilber. Kocht man Quecksilberoxyd mit ır wenig überschüssigem salpetersauren Silberoxyd, so :heiden sich aus dem erkaltenden Filtrat glänzende Krys-.lltafeln aus, AgJ, die am Licht unveränderlich sind. Hat ıan grossen Ueberschuss des Silbersalzes genommen, so :heidet sich die krystallisirte Verbindung aus, welche reuss zuerst erwähnt*), wenn nicht etwa die Lösung erdünnt war.

Ein Versuch, durch 36stündiges Kochen des Queck-ilberjodürs mit salpetersaurem Silberoxyd das noch unbe-annte Silberjodür darzustellen, führte nicht zum Ziel. Es ildet sich ein blass citronengelbes Pulver, welches mehr ilber als das Jodid enthielt, aber keine bestimmte Ver-indung; in der Lösung fand sich salpetersaures Queck-ilberoxydul und ein wenig Quecksilberoxyd.

Chlor-Brom-Silber. Drei Proben davon wurden analysirt.

No. 1. Blassgrün, wenig vom Licht verändert, schmied-ıar. Von der Grube Colorade, District Chañarcillo. Kommt nit rothem Eisenerz und kohlensaurem Kalk vor.

No. 2. Dunkler gefärbt als das vorige, selten krystal-isirt, durchsetzt gewöhnlich die schmalen Adern das Eisen-:rz und den Kalk. Dies ist die Hauptquelle für die Silber-ausbeute des Districts Chañarcillo.

No. 3. Sehr dunkelgrün, bisweilen purpurfarbig, nicht so häufig als das vorige. In einer Kupfergrube fand es sich auf Kupfersilicat in kleinen Krystallen:

	No. 1.		No. 2.		No. 3.	
		Berechnet		Berechnet		Berechnet
	nach	AgBr+2AgCl	nach	2AgBr+3AgCl	nach	3AgBr+AgCl
Silber	68,22	68,231	66,94	66,472	61,07	61,08
Brom	16,84	16,831	19,82	19,830	33,82	33,90
Chlor	14,92	14,938	13,18	13,198	5,00	5,02
	99,98					

Bromsilber. Dieses von Dana unter dem Namen „Bromylit" beschriebene, sehr seltene Mineral, hat sich bisher nur in einer Grube Chilis gefunden. Was früher für Brom-

*) Der Verf. giebt ihr irrthümlich die Formel $\dot{A}g\ddot{N}+AgJ$, aber Preuss hat sie nicht analysirt, sondern nach Weltzien (s. dies Journ. LXVII, 189) is sie $AgJ+2.\dot{A}g\ddot{N}$. D. Redact.

silber und als grünlich von Farbe beschrieben wurde, differirte sehr von der reinen Verbindung. Die letztere bildet grosse glänzende Octaëder in einem reinen kohlensauren Kalk, welcher von einer Silberader durchsetzt wird. In Glanz und Farbe gleichen die Krystalle dem Bernstein und sind geschnitten und polirt, viel härter als Hornerz oder das Chlorobromid, scheinen auch vom Licht nur wenig afficirt zu werden. Die Analyse ergab in 100 Th.:

Silber	57,43	entsprechend der Formel AgBr.
Brom	42,57	

Jodsilber. Trotz des Vorkommens dieses Minerals in Coquimbo, Copiapo und Mexico ist es als ein seltenes zu betrachten. Es verhält sich wie das künstliche Jodid in Farbe und Eigenschaften. Eine Probe aus der Grube Delirio (Chañarcillo) enthielt:

45,98	Silber	entsprechend AgJ.
54,02	Brom	

Andere Proben wurden bisher nicht analysirt.

LXX.

Voluminometrische Methode, den Zinkgehalt der Erze und anderer zinkhaltiger Substanzen zu bestimmen.

Von

Schaffner.

Princip der Analyse. Die Eigenschaft des Zinkoxyds, sich in einem Gemisch von Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak vollkommen aufzulösen, gestattet diesen Körper aus einer Menge von Verbindungen abzuscheiden.

Hat man auf diese Weise das Zinkoxyd ausgezogen und setzt zu der ammoniakalischen Flüssigkeit einige Tropfen Schwefelalkali (z. B. Schwefelnatrium), so entsteht augenblicklich ein reichlicher weisser Niederschlag von Schwe-

felzink, dessen Menge man aus der des verbrauchten Schwefelalkalis berechnen kann. Um aber das Ende der Reaction, also den Punkt zu erkennen, wo alles Zink als Schwefelzink gefallen ist, fügt man zu der ammoniakalischen Lösung einige Tropfen Eisenchloridlösung zu, es entsteht sogleich ein flockiger, röthlicher Niederschlag, von Eisenoxydhydrat. Setzt man nun vorsichtig das Schwefelalkali zu, so beobachtet man, dass sich die rothe Farbe des Eisenoxyds so lange in der weiss und undurchsichtig gewordenen Lösung nicht verändert, als noch Zink gelöst ist, in dem Augenblicke aber, wo alles Zink ausgefällt ist, geht die rothe Farbe in die schwarze des Schwefeleisens über.

Die Operation ist alsdann beendigt, das verbrauchte Schwefelalkali ist zur Schweflung des Zinks und der wenigen Tropfen Eisenchlorid verbraucht worden.

Den Uebergang der rothen Farbe in Schwarz muss man aufmerksam beobachten, um nicht zu viel Schwefelalkali zu verbrauchen, und aus dem Grunde, das letztere gegen das Ende des Versuchs nur tropfenweise zusetzen. Will man genaue Resultate erzielen, so ist natürlich von der verbrauchten Menge Schwefelalkali die zur Schweflung des Eisens nöthige in Abrechnung zu bringen.

Diese Menge bestimmt man für die titrirte Flüssigkeit im voraus auf folgende Weise:

Man bringt in einen Kolben eine der zinkhaltigen Flüssigkeit gleiche Menge ammoniakalisches Wasser; fügt eben so viel Tropfen Eisenchlorid zu, als man zur Analyse selbst verwendet und darauf so lange Schwefelnatrium, bis der Niederschlag eine schwarze Farbe angenommen hat. Die hiezu nöthige Menge des Schwefelalkalis ist die, welche vom Resultate des Versuchs abgezogen werden muss.

Titrirte Flüssigkeit. Dieselbe ist Schwefelnatrium in destillirtem Wasser aufgelöst; sie wird mit einer reinen Zinklösung so titrirt, dass z. B. 17—18 C. C. der Lösung 0,2 Grm. reines Zink sättigen können.

Zu dem Zwecke löst man in einem Glaskölbchen in reiner Salzsäure 0,2 Grm. reines Zink auf, und giesst eine

ammoniakalische Flüssigkeit (aus 3 Th. Ammoniak auf 1 Th. kohlens. Ammoniak) in Ueberschuss zu, wodurch das einige Augenblicke gefällte Zinkoxyd sich sogleich wieder zur klaren Flüssigkeit löst. Darauf fügt man zu derselben 3—4 Tropfen Eisenchloridlösung, um den erwähnten röthlichen Niederschlag zu bilden.

In die so bereitete Zinklösung lässt man aus einer graduirten Röhre die Schwefelnatriumlösung tropfen, bis der rothe flockige Niederschlag vollkommen schwarz geworden ist. Von den verbrauchten C. C. zieht man die zur Schweflung des Eisens nöthigen ab, und wenn der Rest gleich 17 oder 18 ist, so entspricht jeder C. C. Schwefelnatriumlösung 0,01176 oder 0,0111 Grm. Zink.

Die titrirte Flüssigkeit hält sich lange Zeit, wenn sie in Flaschen mit eingeschliffenen Stöpseln, geschützt vor den Sonnenstrahlen und in einem nicht zu warmen Zimmer, aufbewahrt wird. Zur grösseren Sicherheit muss man sie nach einigen Tagen wieder auf ihren Gehalt prüfen, um zu sehen, ob sie denselben Concentrationsgrad behalten hat.

Die Mineralien und Hüttenprodukte, welche Zink enthalten können in folgende Klassen eingetheilt werden:

1) Substanzen, in welchen das Zink im metallischen Zustande mit mehr oder weniger Oxyd gemengt, vorkommt.

2) Substanzen, welche das Zink als Oxyd enthalten.

3) Substanzen, die das Zink als kohlensaures Oxyd oder Oxydhydrat enthalten:

Gewisse Galmeisorten von Wiesloch.

4) Kieselsaures Zinkoxyd enthaltende Substanzen:

Ohne Wasser: Willemit.

Mit Wasser: Kieselgalmei mit kohlensaurem Zink (Galmei von Moresnet.)

5) Schwefelzink enthaltende Substanzen:

Blenden.

Ofenbruch, Gichtschwamm.

Ausführung der Analyse. Man löst 1 Grm. des zinkhaltigen Körpers in einem kleinen Glaskolben in einer geringen Menge reiner Salzsäure und ein Paar Tropfen

ılpetersäure, um das Eisen zu oxydiren, bei gelinder ärme auf.

Nach völligem Auflösen der Substanz neutralisirt man ıerst die Lösung mit Ammoniak und fügt dann das erähnte Gemische von Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak in Ueberschuss zu, erwärmt nochmals schwach, trirt und wäscht das Filter mit Wasser aus, das einige ·opfen Ammoniak enthält.

Zu der ammoniakalischen Flüssigkeit, welche alles nk enthält, setzt man 3—4 Tropfen Eisenchloridlösung, n den röthlichen Niederschlag zu erhalten und versetzt e nun mit der in einer graduirten Röhre befindlichen :hwefelnatriumlösung. Aus dem verbrauchten Volumen :rselben wird die Menge des Zinks berechnet.

Von sehr zinkarmen Körpern nimmt man besser 2 rm., von sehr reichen 0,5 Grm. zur Analyse.

Die Analyse der zinkhaltigen Körper aus der 2. und Klasse wird genau ebenso ausgeführt, wie die der ersten lasse. Ist man sicher, dass die Substanz aus reinem xyd besteht, (was also auch bei gut gerösteter Blende er Fall ist), so könnte man aus dem feinen Pulver der ubstanz durch das Gemisch von Ammoniak und kohlenaurem Ammoniak in dem Kölbchen mittelst Wärme das ink ausziehen und diese Lösung wie beschrieben titriren.

Die kieselsauren Zinkverbindungen werden fein gelulvert, mit Salzsäure und einigen Tropfen Salpetersäure ıufgelöst, die Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure wieder aufgelöst und die Flüssigkeit wie oben angegeben, behandelt.

Die Schwefelzinkverbindungen behandelt man im rohen Zustande nach dem Pulvern mit Königswasser (2 Th. Salzsäure auf 1 Th. Salpetersäure), dampft zur Trockne ab, nimmt den Rückstand in gelinder Wärme mit Wasser auf, das mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuert ist und fügt dann so lange Ammoniak zu, bis die Lösung farblos ist; darauf erhitzt man wieder und filtrirt den unlöslichen Rückstand sowie den ausgeschiedenen Schwefel ab, das Filter wird ausgewaschen, die Flüssigkeit dann weiter behandelt.

Bestimmung des Kupfers. Gewisse zinkhaltige Mineralien enthalten Kupfer, wie z. B. die Blenden, was man an der blauen Farbe der ammoniakalischen Lösung dieser Mineralien erkennt.

Setzt man zu solchen Lösungen Schwefelnatrium, so entsteht sogleich ein schwarzer Niederschlag von Kupferoxysulfuret, dessen Farbe die rothgelbe des Eisenoxyds verdeckt und die Beendigung des Versuchs nicht erkennen lässt. In dem Falle nun, wo viel Kupfer vorhanden ist, muss dieses zuvor durch Filtriren abgeschieden werden, ist die Flüssigkeit aber nur schwach blau, also nur wenig Kupfer vorhanden, so schadet seine Gegenwart nichts, man erkennt dann beim Bewegen des Kölbchens ganz gut, wie die rothgelben Flocken immer dunkler werden und endlich sich augenblicklich schwarz färben.

Zur Bestimmung des Kupfers kann man aber auch dieselbe Flüssigkeit (Schwefelnatrium) anwenden, wenn man geprüft hat, wie viel C. C. derselben zur Sättigung von 0,2 Grm. reinem Kupfer nöthig sind. Dies geschieht, indem man 0,2 reines Kupfer in Salpetersäure löst, etwas verdampft, mit überschüssigem Ammoniak versetzt, und zu der in's Kochen gebrachten Lösung dann vorsichtig so lange Schwefelnatriumlösung zufügt, als die Flüssigkeit noch blau ist und bis kein schwarzer Niederschlag mehr entsteht. Aus der verbrauchten Menge der titrirten Lösung wird berechnet, wie viel Kupfer einem C. C. der Lösung entspricht.

In Bezug auf vorstehend beschriebene Methode macht Barreswill (*Journ. de Pharm. et de Chim.* 1857, 3. *Sér. t. XXXII, p.* 431) folgende Mittheilungen.

Die Methode habe ihm stets sehr gute Resultate gegeben, nur sei der Endpunkt der Reaction an dem Schwarzwerden des Eisenoxyds, wegen der Zertheilung desselben in der Flüssigkeit öfters nicht gut und sicher zu erkennen. Aus dem Grunde wendet Barreswill statt des Niederschlags von Eisenoxydhydrat kleine Scheibchen von Biscuitporcellan an, welche er mit Eisenchloridlösung imprägnirt und gegen Ende des Versuchs in die kochende Flüssigkeit bringt.

Diese kleinen Scheibchen, die chamois gefärbt erscheinen, nehmen eine braune Farbe an, sobald überschüssiges Schwefelalkali vorhanden ist.

Der Verf. hat beobachtet, dass es wesentlich ist, zur Erhaltung von übereinstimmenden Resultaten, den Versuch immer auf dieselbe Weise auszuführen, stets dieselbe Menge von Wasser und den Reagentien anzuwenden und zum Versuch eine Quantität von dem Körper zu nehmen, die fast dieselbe Menge Zink enthält (0,2 Grm.), wie diejenige, welche zum Titriren der Schwefelnatriumlösung dient, was durch eine vorläufige Analyse des zinkhaltigen Körpers leicht zu bestimmen ist. Auch möchte es gut sein, die Versuche so auszuführen, dass sie gleich lange Zeit dauern und bei jedem das Schwefelalkali auf gleiche Weise zuzufügen.

Bei Analysen von Blenden erhielt der Verf. sehr wenig übereinstimmende Resultate, was in der Gegenwart von Mangan seinen Grund hatte. Man kann den schädlichen Einfluss desselben beseitigen, ohne die Operation umständlicher zu machen, wenn man nach dem Ammoniakzusatz ein wenig Chlor einleitet, wodurch das Mangan gemengt mit dem Eisenoxyd niederfällt. Gebraucht man diese Vorschrift nicht, so bringt man im Resultate das Mangan als Zink mit in Rechnung, was den Versuch in doppelter Hinsicht unrichtig macht, einmal weil das Mangan kein Zink ist, und zweitens weil sein Aequivalent den Fehler vergrössert.

LXXI.

Ueber die elektrolytische Abscheidung des Kaliums.

Von

Ed. Linnemann.

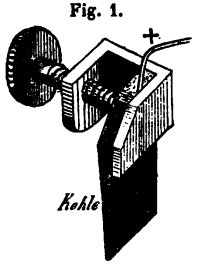
Bekanntlich erfordert die elektrolytische Abscheidung des Kaliums aus dem Kali sehr starke elektrische Ströme.

Dagegen habe ich gefunden, dass das geschmolzene Cyankalium sein Alkalimetall schon unter dem Einflusse eines sehr mässigen elektrischen Stromes frei werden lässt.

Das geschmolzene Cyankalium zeigt alle für die Elektrolyse und die Abscheidung des Alkalimetalles günstigen Eigenschaften in hohem Grade. Erstlich kann es leicht im wasserfreien Zustand erhalten werden, zweitens schmilzt es schon bei ziemlich niederer Temperatur, drittens ist es im geschmolzenen Zustand ein ausgezeichneter Leiter der Elektricität, viertens, und dies ist sehr wesentlich, ist KCy eine äusserst lockere und unbeständige Verbindung. Alle diese guten Eigenschaften fehlen dem Aetzkali. Sein hoher Schmelzpunkt vermehrt den Leitungswiderstand, sein Hydratwasser hindert das Auftreten des Alkalimetalles in hohem Grade, dann aber ist die Sauerstoffverbindung des Kaliums vielleicht die innigste aller chemischen Verbindungen. In Folge dieser Umstände ist es möglich, während Davy eine Batterie von 700 Quadratschuh Oberfläche, die auf 250 Elemente vertheilt war, zur Zersetzung des Kalis brauchte, die Zerlegung des geschmolzenen KCy mit einer Batterie von kaum 2 Quadratschuh Oberfläche schon glänzend durchzuführen. Eine solche Batterie entspricht nicht einmal zwei Bunsen'schen Elementen, während man davon ein Dutzend und mehr zur Elektrolyse des Aetzkalis bedarf. Zur Füllung dieser kleinen Batterie bediene ich mich stets der Schwefelsäure und zur Verminderung salpetrigsaurer Dämpfe der Chromsäure. Als + Pol benutzte ich Anfangs ein Platinblech, als — Pol, am Zinkende einen feinen Platindrath; das Platinblech taucht bis auf den Boden des das schmelzende KCy enthaltenden Porcellantiegels, die Spitze des Platindrathes kaum unter die Oberfläche. Sobald nun die Kette geschlossen wird, erscheinen an der Spitze des feinen Platindrathes zahlreiche Kügelchen reducirten Kaliums, die alsbald unter Feuererscheinung wieder oxydirt werden. Allein noch viel schöner lässt sich der Versuch auf folgende Weise zeigen. Wenn man die von unten erwärmende Flamme so regulirt, dass die Oberfläche des KCy durch äusserliche Abkühlung eben zu erstarren beginnt, und

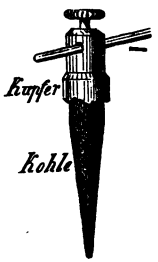
taucht nun die Spitze des Platindrathes in die halb erstarrte Masse, so sammelt sich an derselben das reducirte Kalium in grösseren Kügelchen unterhalb der schützenden Decke, ohne sich zu entzünden. Zieht man nun nach einigen Sekunden den Drath rasch aus dem Fluss heraus, so löst sich die Kaliumkugel hierbei von demselben ab und schwimmt oft ohne flammend zu verbrennen, als silberglänzende Kugel auf dem KCy herum, stets kleiner und kleiner werdend, bis sie sich zuletzt in dem ringsum schmelzenden KCy vollständig gelöst hat. Ein Umstand wirkt nun aber in einer sehr lästigen und hinderlichen Weise auf den ganzen Versuch ein. Das im Fluss begriffene KCy löst nämlich bekanntermassen die meisten Metalle zu einfachen Cyanüren direct auf, so auch das Platin, und bald entsteht durch die heftige Auflösung am + Pol das Doppelsalz KCy,PtCy in beträchtlicher Menge. Sobald dies stattgefunden, scheidet sich am — Pol kein Kalium, sondern eine Legirung von Kalium und Platin ab, welche, ein äusserst kräftiges voltaisches Paar bildend, bewirkt, dass alles Kalium im Moment des Entstehens fast wieder gelöst und verbrannt wird, während gleichzeitig Platin in feinster Vertheilung sich ausscheidet. So wird namentlich für letzteren Versuch, für das Ansammeln einer grösseren Kaliumkugel das Vorhandensein von Pt von grösstem Nachtheil, und um das zu verhüten, bediene ich mich mit Vortheil zweier aus Gaskohle gefertigten Elektroden. Da die Beschaffenheit dieser Elektroden für das Gelingen des Versuches von grösster Wichtigkeit ist, füge ich noch kurz ihre nähere Beschreibung hinzu. Der + Pol ist ein in Form eines Bleches gefeiltes Stück Kohle, das durch die Klemmschraube mit dem + Poldrath, so wie es Fig. 1. zeigt, in Verbindung gesetzt ist. Als — Pol dient ein Anfangs konisch, dann spitz zugehendes Stück Kohle, welcher, da sie nicht spröde und ziemlich hart ist, alle diese Formen mit einer groben Feile leicht zu geben sind. Die Verbindung dieses Kohlenstückes mit dem — Poldrath geschieht auf fol-

Fig. 1.



gende Art. Das obere, runde Ende derselben, Fig. 2, wird galvanoplastisch so dick mit Kupfer überzogen, dass es sauber überfeilt werden kann, dann auf das obere Ende eine gewöhnliche Klemmschraube möglichst sauber, das heisst ohne viel unnöthig Löthzinn aufgelöthet, alles überflüssige Zinn entfernt, sorgfältig abgefeilt und das ganze nochmals mit Kupfer überzogen und zwar so lange, bis die Löthstelle dick und dauerhaft genug überlagert ist, auf dass die Klemmschraube beim stärksten Feuer nun fest auf der Kohle haftet. Mit diesen beiden Elektroden lässt sich der Versuch sehr schön zeigen, auch lässt sich eine bessere Einsicht in den Gang der Zersetzung gewinnen, wenn sie nur immer sorgfältig genug und namentlich nicht zu plump angefertigt sind, weil alsdann die durch sie bewirkte Abkühlung im KCy zu gross wird. Am — Pol tritt Kalium auf, am + aber zerfällt das freiwerdende Cyan in freies Cyangas, welches entweicht und Paracyan, welches alsbald in sich abscheidende Kohle und Stickstoffgas zerlegt wird.

Fig. 2.



Schliesslich will ich noch bemerken, dass zwei Bunsen'sche Elemente das Minimum einer einigermassen deutlichen Zersetzung sind, zwar wird schon durch ein einziges Element Zersetzung eingeleitet, aber die deutliche Beobachtung ist schwierig, 3 oder 4 Elemente dagegen zeigen die Zersetzung auf die brillanteste Weise.

LXXII.

Ueber die krystallographischen und chemischen Beziehungen zwischen Augit und Hornblende und verwandten Mineralien.

Von

Rammelsberg.

(Aus d. Ber. d. Berl. Akademie.)

Von allen zur grossen Reihe der Silicate gehörigen Mineralien sind *Feldspath* und *Augit* durch ihre Verbreitung

in der Masse krystallinischer Gesteine bei weitem die wichtigsten. Ihre genaue Kenntniss nach jeder Richtung ist daher für die Geognosie von besonderer Bedeutung.

Feldspath ist die Bezeichnung für eine Gruppe isomorpher Glieder, deren chemische Natur durch zahlreiche Untersuchungen mit voller Sicherheit bekannt ist, weil die Art und die Anzahl ihrer Bestandtheile geringeren Schwankungen unterliegt, als dies bei vielen anderen wichtigen Mineralien der Fall ist.

Auch der *Augit* ist der Mittelpunkt einer solchen Gruppe, deren Glieder indessen weit zahlreicher, deren Bestandtheile weit mannigfaltiger sind, so dass es, trotz mancher krystallographischen und chemischen Analogien bisher nie gelang, in Form und Mischung diejenige Abhängigkeit nachzuweisen, welche das Dasein einer *Augitgruppe* zur Evidenz erhoben hätte.

Im Nachfolgenden will ich, gestützt auf zahlreiche Versuche und auf Betrachtungen über die Form und Mischung einer gewissen Anzahl von Mineralien zu beweisen suchen, dass die Gruppe des Augits von einer Reihe isomorpher Verbindungen von analoger Zusammensetzung gebildet wird, und dass die Hindernisse, welche ihrer Vereinigung vorzüglich in chemischer Beziehung bisher entgegentraten, in der That gar nicht vorhanden, sondern nur durch ältere nicht ganz correcte Arbeiten hervorgerufen sind.

Die Beziehungen zwischen Augit und Hornblende sind in der neueren Zeit von den Mineralogen mit grosser Aufmerksamkeit verfolgt worden, und die Arbeiten von G. Rose und von Haidinger müssen hier vor allen erwähnt werden. Namentlich wies der Erstere die gegenseitige Abhängigkeit der Krystalle beider Mineralien in ihren Details nach, und hielt sich zu dem Ausspruch berechtigt, dass trotz der verschiedenen Spaltbarkeit ihrer Vereinigung in *eine* Gattung von krystallographischer und physikalischer Seite nichts entgegenstände, wenn gleich die beobachteten Flächen des einen Minerals noch nicht bei dem anderen vorgekommen wären.

Dieser Ansicht gemäss deutete er dann eine Reihe interessanter Erscheinungen, nämlich die merkwürdigen regelmässigen Verwachsungen von Augit und Hornblende, zunächst die von ihm zuerst in gewissen Gesteinen des Urals entdeckten *Uralite*, d. h. jene Krystalle *von der äusseren Form des Augits, aber von der Spaltbarkeit der Hornblende*, welche oft einen Kern von Augit umschliessen; sodann die schon von Haidinger theilweise beschriebene Verwachsung beider Mineralien im Smaragdit; die eigenthümliche Art, wie grössere Augitkrystalle von Arendal auf den Flächen ihres vertikalen Prismas mit zahlreichen Hornblendeprismen in paralleler und correspondirender Stellung bekleidet sind.

Indessen fand derselbe Forscher später Thatsachen auf, welche eine *Umwandlung* der Augitsubstanz in Hornblende äusserst wahrscheinlich machten. Es waren gewisse Arendaler Augitkrystalle, welche die Structur der Hornblende besitzen, und deren äussere Augitform durch eine Unzahl kleiner und paralleler Hornblendeprismen gebildet wird, welche mit ihrer Masse oft tief ins Innere des grösseren Krystalls dringen, so wie die Augite vom Baikalsee (Baikalit), an denen sich diese Erscheinung wiederholt. Dadurch wurde der Uralit als das Resultat eines Umwandlungsprocesses hingestellt, was natürlich den Schluss bedingt, dass Augit und Hornblende nicht *ein*, sondern zwei verschiedene Mineralien sind.

Unsere bisherigen Kenntnisse von der chemischen Natur beider Mineralien liessen sich durchaus nicht mit ihrer Vereinigung, mit ihrer Umwandlung aber dann in Einklang bringen, wenn man voraussetzte, der Augit verliere an Basen, oder nehme Kieselsäure auf, wenn er sich in Hornblende verwandle.

Die hellen durchsichtigen Augite (Diopsid etc.) und die hellen durchsichtigen Hornblenden (Tremolit, Strahlstein) sind Silicate von Monoxyden: Kalkerde, Talkerde, Eisenoxydul. Die dunklen, scheinbar schwarzen, d. h. intensiv gefärbten, aber meist bestkrystallisirten Augite und Hornblenden enthalten neben den genannten Bestandtheilen noch Thonerde, jene im Allgemeinen in geringerer, diese in grösserer Menge, wobei es sich zeigt, dass der Gehalt

Kieselsäure sinkt, in dem Maasse als die Quantität der ıonerde steigt, so dass jene von etwa 55—60 p. C. in onerdefreien Augiten und Hornblenden namentlich in tzteren bis auf 36—40 p. C. herabgehen kann, wenn die- lben reich an Thonerde sind.

Von dem Satze ausgehend, dass nur Verbindungen ›n analoger Constitution isomorph sein können, war das ntreten der Thonerde, als eines Sesquioxydes, nicht in :r gewöhnlichen Art zu denken; sie konnte nicht, wie in :n Feldspathen, als Basis neben den Monoxyden stehen. ndererseits deutete die unverkennbare Abhängigkeit der honerde und der Kieselsäure bei gleichzeitigem Vorhan- :nsein auf die elektronegative Rolle hin, welche die Thon- de hier zu übernehmen scheint, und desshalb war es un- reitig eine glückliche Idee, welche Bonsdorff zu dem usspruch veranlasste, die Thonerde sei in den Hornblen- :n (und also auch in den Augiten) ein Stellvertreter von ieselsäure; derartige thonerdehaltige Mineralien seien aus licaten und Aluminaten zusammengesetzt zu denken, leichwie im Spinell ein solches Aluminat für sich beste- :nd vorkommt.

Bonsdorff hatte gefunden, dass die Resultate seiner ir jene Zeit höchst verdienstlichen Hornblendeanalysen in em Fall am genauesten der Mischung der thonerdefreien bänderungen entsprächen, wenn er nur Zweidrittel des auerstoffs der Thonerde zu dem der Kieselsäure addirte, . h. 3 Atome Thonerde als Vertreter von 2 Atomen Kie- :lsäure annahm, richtiger gesagt: wenn ein Trialuminat ›omorph wäre mit einem Bisilicat der nämlichen Basen.

Da die Mehrzahl der Chemiker in der Thonerde und ieselsäure eine gleiche Zahl von Sauerstoffatomen an- mmt, so wäre eine sogenannte Vertretung beider in dem erhältniss je eines Atoms weit natürlicher gewesen; ein silicat ist ja einem Bialuminat analog zusammengesetzt. iese Ansicht wird auch durch die vorhandenen Analysen onerdehaltiger Augite und Hornblenden nicht widerlegt. :nn wenn man sie der Berechnung unterwirft, so erhält an, wie ich schon vor längerer Zeit gezeigt habe, die n *thonerdefreien Abänderungen* zugeschriebene Mischung

eben so selten, man mag 1 Atom Thonerde für 1 Atom Säure oder 3 Atome jener für 2 Atome Säure setzen. Ja es war lediglich ein Zufall, wenn einfache Verhältnisse sich aus solcher Rechnung ergaben, da, wie ich darzuthun hoffe, alle Analysen, auf welche man sich bezog, mit Ausnahme derer von thonerdefreien Augiten, für diesen Zweck viel zu unvollkommen, selbst unrichtig waren.

Auch war hiermit für den Zusammenhang zwischen Augit und Hornblende im besten Fall noch wenig gewonnen; die Hauptschwierigkeit fand dadurch keine Lösung.

Nach den schönen Versuchen H. Rose's sind die *thonerdefreien Augite* reine Bisilicate; spätere Arbeiten haben gezeigt, dass auch viele Hypersthene und Diallage, sowie das Kieselmanganerz dieselbe Zusammensetzung haben, welche in dem Wollastonit oder Tafelspath in der einfachsten Verbindung auftritt.

Die *thonerdefreien Hornblenden* (Tremolit, Strahlstein), welche Bonsdorff vor 36 Jahren untersuchte, hatten das Resultat gegeben, dass der Sauerstoff der Kieselsäure etwas mehr als das Doppelte von dem der Basen betrug, so dass Jener sich veranlasst sah, sie als Verbindungen von 1 At. Bisilicat und 1 At. Trisilicat anzusehen, wonach der Sauerstoff von Basen und Säuren $= 1 : 2^1/_4 = 4 : 9$ sein muss. Eine solche Constitution erschien aber bisher immer als ein besonderes Hinderniss für die Vereinigung von Augit und Hornblende, selbst für ihre krystallographisch nachgewiesene Abhängigkeit.

Nun hat Arppe bereits vor längerer Zeit aufmerksam gemacht, dass das von Bonsdorff angenommene Sauerstoffverhältniss in voller Schärfe sehr selten in den Hornblendeanalysen nachzuweisen sei, und auch ich habe wiederholt durch Berechnung des vorhandenen Materials gezeigt, dass die Verhältnisse 10 : 21 und 10 : 25 die äussersten Grenzen sind, und man also, streng an die Resultate sich haltend, bald fast ein Bisilicat, bald die Verbindung eines solchen mit mehr als 1 At. Trisilicat in den Hornblenden voraussetzen müsse.

Als ein anderes Resultat solcher Berechnungen hatte *ich gefunden*, dass auch bei Augiten eine grössere Menge

Säure zuweilen angegeben ist, und dass man demnach glauben sollte, es gäbe Augite von Hornblendemischung gleichwie Hornblenden von Augitmischung. Ja von einer anderen Seite schien diese Ansicht eine gewichtige Stütze zu erhalten, in der Thatsache nämlich, dass Hornblende durch künstliche Schmelzung die Structur, im günstigen Falle selbst die Krystallform des Augits annimmt, eine Thatsache, deren Kenntniss wir Mitscherlich und Berthier verdanken, und welche seitdem durch Versuche von G. Rose und von mir aufs neue bestätigt ist. Ohne Ausscheidung eines Stoffes konnte eine solche Umwandlung nur erfolgen, wenn — die zeither angenommene Differenz von Augit- und Hornblendemischung als richtig angenommen — zwischen Bi- und Trisilicaten eine Isomorphie stattfand.

Dies war der bisherige Stand unserer Kenntnisse von der chemischen Natur zweier der wichtigsten Mineralien. Er war, das wird man zugeben, wenig befriedigend; die vorhandenen Hornblendeanalysen zwangen zur Annahme mehrfacher Verbindungsverhältnisse zwischen Bi- und Trisilicat, und streiften doch wiederum bisweilen so nahe an reine Bisilicate, dass neue Versuche ein dringendes Bedürfniss schienen. Denn wenn Mineralanalysen so geringe Abweichungen von dem einfachen Sauerstoffverhältniss = 1 : 2 des Augits *beweisen* sollen, so müssen sie unstreitig einen ungewöhnlichen Grad von Genauigkeit besitzen, wie er wohl selbst von den Arbeiten der ausgezeichnetsten Mineralchemiker vor 30 Jahren nicht erreicht werden konnte.

Indem ich ursprünglich die Prüfung der Hornblenden zum Gegenstand einer Arbeit machte, die jedoch in Folge der gewonnenen Resultate einen grösseren Umfang erhielt, und zuletzt die ganze Augitgruppe umfasste, fand ich bald, wie wenig die älteren Analysen den Anforderungen unserer Zeit entsprechen, und zwar nicht blos in Bezug auf die weniger scharfe Trennung der Hauptbestandtheile (insbesondere der Kieselsäure, Thonerde und Talkerde), sondern vorzüglich in Betreff des Eisens und der Alkalien. Man hatte bisher in den dunklen thonerdehaltigen Augiten und

Hornblenden das Eisen als *Oxydul* angenommen, weil man eigentlich kein Mittel besass, sich von dem Oxydationsgrade des Eisens in solchen Verbindungen zu unterrichten. Durch Anwendung passender Methoden habe ich nicht blos die Gegenwart *beider Oxyde* des Eisens in ihnen nachweisen, sondern auch deren relative Mengen mit ziemlicher Sicherheit quantitativ bestimmen können*). Sodann habe ich gefunden, dass die thonerdehaltigen Hornblenden beständig *Kali* und *Natron* enthalten, deren Vorhandensein früher allerdings hie und da bemerkt wurde, wiewohl Bonsdorff sie ganz übersehen zu haben scheint. Die ähnlichen Augite enthalten keine bestimmbare Mengen von Alkali, wie schon Kudernatsch ganz richtig gefunden hatte.

Eine besondere Abtheilung bilden jene schwarzen Mineralien von Augit- oder Hornblendestructur, welche zwar beide Oxyde des Eisens, und zuweilen grössere Mengen von *Natron*, jedoch keine Thonerde führen. Ich meine: *Akmit*, *Aegyrin*, *Babingtonit* und *Arfvedsonit*, von deren Zusammensetzung man bisher eine durchaus irrige Vorstellung hatte.

In dem Nachfolgenden gebe ich die Beziehungen zwischen der Form und Zusammensetzung der Glieder der *Augitgruppe*, gestützt auf die Vergleichung ihrer Krystallform, ihrer Structur und ihrer chemischen Zusammensetzung, diese gegründet auf die Analysen von 31 hierhergehörigen Mineralien, deren Zahlenresultate in einer beiliegenden tabellarischen Uebersicht vereinigt sind.

Der Character der Gruppe als solcher liegt in der Gleichheit oder krystallonomischen Abhängigkeit der Formen ihrer Glieder — sie sind isomorph —, und in der allen zukommenden chemischen Grundzusammensetzung, dem Verhältniss des Sauerstoffs von Basis und Säure, welches = 1 : 2 ist. Es sind Bisilicate und Bialuminate.

*) Eine solche Bestimmung ist ganz neuerlich nur bei der Hornblende des norwegischen Zirkonsyenits in einer von Scheerer publicirten Analyse versucht worden, in welcher auch auf die Alkalien Rücksicht genommen ist.

Ihre Bestandtheile sind sehr zahlreich; die Natur und der Character der vorkommenden Sesquioxyde: Eisenoxyd und Thonerde, bestimmen vier grössere Abtheilungen, nämlich:

A. Thonerde- und eisenoxydfreie; d. h. reine Bisilicate von Monoxyden.
B. Thonerdefreie eisenoxydhaltige.
C. Thonerde- und eisenoxydhaltige.
D. Thonerdehaltige eisenoxydfreie.

Abtheilung A.

Hierher gehört zuerst der *Wollastonit* oder Tafelspath, eines der wenigen für sich vorkommenden einfachen Silicate, Kalksilicat, während die meisten Glieder isomorphe Mischungen sind. Die selten deutlichen Krystalle dieses Minerals, welche Brooke, Phillips und v. Kobell beschrieben haben, lassen zum Theil keine ungezwungene Vergleichung zu, und man hat bisher nicht gut vermocht, ihre Form auf die des Augits zurückzuführen.

Indessen ist es doch nicht schwer, den von Brooke gemessenen flächenreichen Krystall vom Vesuv in einen Zusammenhang mit dem Augit zu bringen, wenn man ihn nämlich so stellt, dass die beiden Spaltungsflächen, welche einen Winkel von 110° 12′ bilden, zu Flächen der Verticalzone werden, und zwar ganz einfach so, dass die eine (die Zwillingsebene) parallel der Axenebene bc (dem orthodiagonalen Hauptschnitt), die andere parallel der Axenebene ab dem basischen Hauptschnitt liegt. Dann sieht man namentlich in der Horizontalzone des Krystalls eine solche Uebereinstimmung mit der des Augits, dass die Differenzen sich nur auf Minuten erstrecken, dass z. B. das Prisma $a : b : \infty c$ einen Winkel von 87° 28′ hat, der beim Augit nur um 22′ kleiner ist. Das aus Brooke's Angaben folgende Axenverhältniss ist $a : b : c = 1{,}1138 : 1 : 0{,}9664$, d. h. das Verhältniss $a : b$ ist wie beim Augit, die Hauptaxe des Wollastonits aber ist anderthalbmal so gross als die des Augits, während der Winkel der schiefen Axen 69° 48′ beträgt, eine Differenz von 4° 12′, die bei der dem Augit

viel näher stehenden Hornblende auch schon mehr als 1° ausmacht.

Der Wollastonit ist demnach durch seine Spaltbarkeit nach den Hexaidflächen *a* und *c* besonders characterisirt.

Die *thonerdefreien Augite*, sowohl die hellgefärbten, von denen ich bei dieser Gelegenheit den weissen Malakolith von Retzbanya untersucht habe, als auch die grünen und gewisse schwarze, wie der von Gruner untersuchte fast reine Eisenaugit, der von Wolff analysirte Kalk-Eisenaugit von Arendal, gehören hierher. Die zahlreichen Untersuchungen dieser Mineralien zeigen sie als Bisilicate, zum Theil, wie jene weissen Augite, als isomorphe Mischungen je eines Atoms Kalk- und Talkerdebisilicat, häufig auch mit gleichzeitigem Eintreten kleinerer oder grösserer Mengen von Eisenoxydulbisilicat.

Hypersthen und *Broncit* (Diallag) theilweise, soweit sie keine Thonerde enthalten. Durch ihre Structur characterisirt, sind sie chemisch durch das Vorwalten von Talkerde- und Eisenoxydulbisilicat, manche Hypersthene jedoch auch durch eine ansehnliche Beimischung von Kalkbisilicat bezeichnet.

Ferner *Rhodonit*, worunter ich die Kieselmanganerze von Pajsbergs Grube bei Filipstad, von Longbanshyttan und Przibram verstehe, die man chemisch Manganaugit genannt hat. Es sind Bisilicate von Manganoxydul und Kalk, zu denen bisweilen auch die Eisenverbindung tritt. Sodann der *Fowlerit* von Franklin, eine isomorphe Mischung der Bisilicate von Manganoxydul, Eisenoxydul, Kalk, Talkerde und Zinkoxyd. Die Krystallform dieser Substanzen steht dem Augit ganz nahe, ist indessen nach Dauber's Untersuchungen *eingliedrig*. Wenn man die Hauptspaltungsflächen der Krystalle als Seitenflächen und die mit *a* bezeichnete als die schiefe Endfläche eines eingliedrigen Hexaids nimmt, dessen Kanten die drei schiefen Axen, dessen Kantenwinkel die Winkel der Axenebenen, und dessen ebene Winkel die Winkel der schiefen Axen selbst repräsentiren, so befinden sich die Krystalle in einer dem Augit entsprechenden Stellung, und dann erscheinen beide *als isomorph*, gerade so wie Orthoklas und Albit oder

Anorthit, wobei die Axen *a* und *b* um 4°, die Axen *b* und *c* um $5^1/_2{}^0$ vom rechten Winkel abweichen, während *a* und *c* eine Neigung haben, welche der beim Wollastonit nahe kommt, jedoch um 1° kleiner ist, und daher dem Augit sich mehr nähert. Das Längenverhältniss ist so, dass die *a* wiederum gleich sind, *c* das dreifache vom Augit, oder das doppelte vom Wollastonit ist, wenn man *b* als Einheit wählt. Rhodonit und Fowlerit sind characterisirt durch die gleich vollkommene Spaltbarkeit nach den Hexaidflächen *a* und *b* welche die nach dem Augitprisma um vieles übertrifft, und schliessen sich mithin ganz an die Hypersthenstructur an.

Während die genannten Mineralien die Glieder von Augitstructur in dieser ersten Abtheilung bilden, stellen die thonerdefreien Hornblenden, d. h. Tremolit und Strahlstein, so wie der Anthophyllit die Glieder von Hornblendestructur dar.

Form und Structur dieser Substanzen sind bekannt genug. Und so wie in Bezug auf letztere sich eine Parallele mit den augitischen Gliedern ziehen lässt, indem die Hornblende nach Flächen eines rhombischen Prismas, Anthophyllit vorherrschend nach einer Hexaidfläche spaltet, so sind jene, gleich dem Diopsid, Kalk- und Talksilicate, mit grösseren oder kleineren Mengen von Eisenoxydulsilicat; der Anthophyllit aber erscheint als das Analogon von Hypersthen und Broncit, d. h. als ein Talk-Eisensilicat.

Weiter ging jedoch bisher ihre Analogie nicht; denn die ziemlich zahlreichen Versuche an Tremolit, Grammatit und Strahlstein, welche Bonsdorff und Spätere angestellt haben, gaben immer das Resultat, dass diese Mineralien mehr Säure enthalten, als die Augite von denselben Basen.

Meine eigenen Versuche hatten den schönen Tremolit aus dem Val Tremola am St. Gotthardt zum Ausgangspunkt, und beweisen mit aller Schärfe, dass diese reinste durchsichtige Hornblende ein *reines Bisilicat ist, gleich dem weissen Augit*, mit dem einzigen aber wesentlichen Unterschiede, dass 1 At. Kalkbisilicat und 3 At. Talkbisilicat sich hier in isomorpher Mischung finden, während dies Verhältniss beim Augit = 1 : 1 ist.

Drei andere Tremolite, ein schwedischer, der von der Insel Maneetsok in Grönland, und der von Gouverneur, St. Lawrence County im Staate New-York, haben dieses Resultat bekräftigt, gleich dem schönen durchsichtigen Strahlstein, welcher am Greiner im Zillerthal Tyrols in Talk eingewachsen vorkommt, und einem wohlkrystallisirten von Albit begleiteten von Arendal, in denen eine gewisse Menge Eisenoxydulbisilicat sich der Tremolitmischung hinzufügt.

So sind Augit und Hornblende nach Form und Zusammensetzung vollkommen isomorph.

Worin liegt aber der Grund, dass alle bisherigen Untersuchungen die wahre Mischung der Hornblenden verkannt und ihren einfachen Zusammenhang mit dem Augit übersehen haben? Er liegt in der nicht zureichenden Schärfe der Trennung, insbesondere was Kieselsäure und Talkerde anbetrifft, von denen jene wohl nie rein war, und eine gewisse Menge Talkerde zurückhielt, wovon ich mich hier und in ähnlichen Fällen oftmals überzeugt habe. Ueberschreitet die Kieselsäure in einem Tremolit die Menge von $58^1/_3$ p. C., so ist sie nicht rein, sondern enthält noch etwas von den Basen, besonders aber Talkerde.

Jetzt begreifen wir, wie Tremolit und Strahlstein durch Schmelzung die Form und Structur des Augits annehmen können, weil keine chemische Aenderung dabei erfolgt, und es ist diese Erscheinung die Folge einer jener Molekularänderungen, auf denen auch bei heteromorphen Körpern der Uebergang einer Form in die andere beruht; während aber in solchem Falle die molekulare Bewegung bis zur völligen Vernichtung des früheren Krystallbaues mit seinen Symmetrieverhältnissen fortschreitet, bleibt derselbe in seinen Grundlagen hier unberührt; nur treten andere gleichberechtigte Richtungen als äussere Begrenzungselemente, so wie als Minima der Cohäsion im Innern hervor.

Ohne Zweifel ist auch der *Anthophyllit* eine isomorphe Mischung von 1 At. Eisenoxydulbisilicat und 3 At. Talk*erdebisilicat*; eine geringe Correction in seinen Analysen

bringt dieselben mit der von der Theorie geforderten Zusammensetzung in Einklang.

B.

Wir kommen nun zur zweiten Abtheilung der Augitgruppe, deren Glieder durch das Auftreten des *Eisenoxyds*, aber durch das Fehlen der Thonerde characterisirt sind. Ich habe deren vier anzuführen, von welchen Akmit, Aegyrin und Babingtonit die Structur des Augits besitzen, während der Arfvedsonit eine Hornblende im weiteren Sinne des Worts ist.

Der *Akmit* ist, wie Mitscherlich längst nachgewiesen, mit dem Augit isomorph, dem er in Form, Structur und Zwillingsbildung äusserst nahe steht. Seine chemische Natur ist bisher unrichtig aufgefasst worden. Die Analysen von Ström, Berzelius und Lehunt stellten ihn als ein Silicat von Eisenoxyd und Natron dar, und meine eigenen Versuche vor 12 Jahren, auf den Oxydationsgrad des Eisens gerichtet, schienen, der Angabe von Kobell's entgegen, dass der Akmit eine nachweisbare Menge *Eisenoxydul* enthalte, nur für Eisenoxyd mit Spuren von Oxydul zu sprechen. Durch Anwendung genauerer Methoden bin ich jetzt im Stande, die Anwesenheit von etwa 5 p. C. Eisenoxydul im Akmit nachzuweisen, und finde als Mittel mehrerer Analysen, dass der Sauerstoff der Monoxyde ($\dot{Fe}, \dot{Na}$), des Eisenoxyds und der Säure sich = 1 : 2 : 6 verhält. Der Sauerstoff der Säure ist also das doppelte von dem der Basen; *der Akmit besteht daher aus Bisilicaten*, und zwar aus 1 At. Natron- und Eisenoxydulbisilicat und 2 At. Eisenoxydbisilicat. Er ist eine isomorphe Mischung aus 1 At. der Eisenoxydulverbindung und 3 At. der Natronverbindung.

$$\left.\begin{matrix}\frac{3}{4}\dot{Na}\\ \frac{1}{4}\dot{Fe}\end{matrix}\right\}_3 \ddot{Si}_2 + 2\ddot{Fe}\ddot{Si}_2.$$

Der *Aegyrin* ist ein Mineral aus der Gegend von Brevig in Norwegen, welches Breithaupt noch neuerlich beschrieben hat; seine äussere Form ist die eines schwarzen Augits; seine Spaltbarkeit nach dem genannten Mineralogen vorherrschend parallel der Hexaidfläche *a*, d. h. der

Abstumpfung der scharfen Kanten des Augitprismas, wogegen ich sie nach diesem und zwar nahe 87° ziemlich vollkommen finde. Eine schwarze Hornblende von gleichem Fundorte, die man auch wohl Aegyrin benannt hat, verdient keinen besonderen Namen, da sie den übrigen dunklen Hornblenden sehr nahe steht.

Im Aegyrin finden wird die Bestandtheile des Akmits, daneben aber etwa 6 p. C. Kalk, und überhaupt mehr Eisenoxydul; allein meine Analysen ergeben, dass auch dies mit dem Augit isomorphe Mineral aus *Bisilicaten* besteht, und zwar, da der Sauerstoff der Monoxyde, des Eisenoxyds und der Säure = 1 : 1 : 4 ist, aus je 1 At. der Bisilicate beider Basen. Weil aber die Monoxyde selbst zu je 1 At. vorhanden sind, so muss der Aegirin als eine isomorphe Mischung von gleichviel Atomen der Eisenoxydul-, Kalk- und Natronverbindung betrachtet werden,

$$\left.\begin{matrix}\frac{1}{3}\dot{\mathrm{Na}}\\ \frac{1}{3}\dot{\mathrm{Ca}}\\ \frac{1}{3}\dot{\mathrm{Fe}}\end{matrix}\right\}_3 \ddot{\mathrm{Si}}_2 + \dddot{\mathrm{Fe}}\ddot{\mathrm{Si}}_2.$$

Plattner hatte Kieselsäure und Eisen richtig, die übrigen Bestandtheile aber nicht bestimmt. Plantamour dagegen scheint unreines Material benutzt zu haben.

Das dritte Glied ist der *Babingtonit*, jenes seltene auf Hornblende und Feldspath nur zu Arendal und zwar von Levy gefundene schwarze Mineral, dessen Krystalle nach den Messungen Jenes und den neueren sehr detaillirten von Dauber dem *eingliedrigen* (triklinischen) System angehören. Schon Haidinger wies auf ihre Aehnlichkeit mit dem Augit hin. Dauber zeigte ihre Uebereinstimmung mit dem Rhodonit (Pajsbergit) und wenn man daher den Babingtonitkrystallen eine passende Stellung giebt, *so sind sie mit dem Augit gleichfalls isomorph.* Ich habe dies gethan, indem ich die Hauptspaltungsflächen auch hier wie beim Rhodonit nehme, d. h. als Seitenflächen des eingliedrigen Hexaids. Dann werden die Winkel der Axenebenen, der Axen selbst, so wie deren relative Länge fast ganz so wie beim Rhodonit. Und das rhombische Augitprisma von

87° 6′ findet sich beim Babingtonit als rhomboidisches Prisma von 88° wieder.

Der Structur nach steht der Babingtonit dem Hypersthen und Diallag nahe; von ihnen und dem Rhodonit unterscheidet er sich jedoch dadurch, dass die Spaltbarkeit nach der Hexaidfläche *b* (der Abstumpfung der stumpfen Kanten des Augitprismas) die vollkommenere ist.

Nur zwei Analysen des Babingtonits von Arppe und R. D. Thompson sind bekannt, beide sehr differirend, beide unrichtig, die des Ersteren jedoch nur in gewissem Grade. Das Mineral enthält nahe gleiche Mengen Eisenoxyd und Oxydul, viel Kalkerde, mehr Mangan als die übrigen Augite mit Ausnahme des Kieselmanganerzes, aber kein Natron. Meine Analysen thun dar, dass der Sauerstoff der Monoxyde (Ċa, Ḟe, Ṁn), des Eisenoxyds und der Säure sich = 3 : 1 : 8 verhalten. *Also besteht auch der Babingtonit aus Bisilicaten*, und zwar aus 3 At. Bisilicat der starken Basen, und 1 At. Bisilicat von Eisenoxyd.

$$\left.\begin{matrix}\dot{\mathrm{Ca}}\\ 3\,\dot{\mathrm{Fe}}\\ \dot{\mathrm{Mn}}\end{matrix}\right\}^{3}\ddot{\mathrm{Si}}_2+\ddot{\mathrm{Fe}}\ddot{\mathrm{Si}}_2$$

Natürlich ist er gleichfalls eine isomorphe Mischung von drei Verbindungen.

Das letzte Glied dieser Abtheilung, der *Arfvedsonit*, repräsentirt in ihr die Hornblendestructur. Es ist die sogenannte schwarze Hornblende, welche den Eudialyt von Kangerdluarsuk in Westgrönland begleitet, und welche Brooke unterschieden, und v. Kobell zuerst richtig untersucht hat. Nach den übereinstimmenden Messungen von Brooke, Breithaupt und v. Kobell ist der Winkel des Spaltungsprismas $123^1/_2 - 124^0$, also mindestens $^1/_2{}^0$ kleiner als der der eigentlichen Hornblende.

v. Kobell fand kein Mittel, die Gegenwart beider Oxyde des Eisens im Arfvedsonit zu constatiren; er nahm es als Oxydul an. Ich finde jedoch, dass nur etwa 8 p. C. Oxydul gegen 24 p. C. Oxyd vorhanden sind. Gleichwie im Akmit und Aegyrin ist Natron (10 p. C.) ein Hauptbestandtheil im Arfvedsonit; Kali, Kalk, Talkerde und Man-

gan sind nur in geringer Menge zugegen. Meine Versuche ergeben, dass der Sauerstoff der Monoxyde ($\dot{Na}$,$\dot{Fe}$ etc.), des Eisenoxyds und der Säure sich = 2 : 3 : 10 verhalten. Da also der Sauerstoff der Kieselsäure doppelt so gross ist als der der Basen, *so besteht auch der Arfvedsonit aus Bisilicaten*, und zwar ist er eine Verbindung von 2 At. Bisilicat von Natron und Eisenoxydul und 3 At. Bisilicat von Eisenoxyd,

$$2\left.\begin{matrix}\dot{Na}\\ \dot{Fe}\end{matrix}\right\}^3 \ddot{Si}_2 + 3\ddot{Fe}\ddot{Si}_2$$

Weil die Atome des Natrons und des Eisenoxyduls, einschliesslich des Mangans und der Erden, sich = 1 : 1 verhalten, so muss man ihn als eine isomorphe Mischung gleicher Atome der Natron- und Eisenoxydulverbindung ansehen.

Nach dem Mitgetheilten werden die vier Glieder dieser Abtheilung durch die allgemeine Formel

$$m\dot{R}_3\ddot{Si}_2 + n\ddot{Fe}\ddot{Si}_2$$

ausgedrückt, worin m und n sehr einfache Zahlen, 1, 2 und 3 sind. Sie sind unter sich isomorph, und beweisen, dass beide Bisilicate ihr Verhältniss ändern können; sie sind aber zugleich isomorph mit den Gliedern der ersten Abtheillung, und dies beweist, dass überhaupt *das Bisilicat von Monoxyden isomorph ist mit dem Bisilicat des Eisenoxyds*. Indem ich dieses Resultat ausspreche, bemerke ich schon hier, dass die Glieder der dritten Abtheilung, d. h. die zahlreichen thonerdehaltigen Augite und Hornblenden hiermit in vollem Einklang stehen, und dass ihre Constitution ganz die nämliche ist.

Die Isomorphie stöchiometrisch ungleicher Verbindungen ist jetzt durch so zahlreiche Beispiele verbürgt, dass sie keinem Zweifel Raum giebt. Nicht zufällig ist es, dass ähnlich, stöchiometrisch aber ungleich constituirte Verbindungen gleiche Krystallform besitzen. Die ausgezeichnetsten Gruppen unter den Silicaten sind die Beweise: der *Feldspath*, der *Turmalin*, gewiss auch der *Glimmer*. Hier treten Singulo-, Bi- und Trisilicate als Glieder in Verbindungen ein, ohne deren Form zu alteriren.

Auch in der Augitgruppe macht sich die Isomorphie stöchiometrisch ungleicher Verbindungen, nur in einer anderen Richtung, geltend. Das Bisilicat des Eisenoxyduls oder eines anderen Monoxyds ist isomorph mit dem Bisilicat des Eisenoxyds, d. h. eines Sesquioxyds. Ich will mir nur eine Andeutung über den Grund dieser Erscheinung erlauben.

Mit Gerhardt könnte man annehmen, das Eisen befinde sich im Oxydul und im Oxyd in zwei Zuständen, in welchen sein Aequivalent ungleich sei, sich = 3 : 2 verhalte. Dann wird 1 At. Eisenoxyd das Gewicht von 3 At. Eisenoxydul haben, zu den Monoxyden gehören, und mithin unseren Fall auf eine Isomorphie von stöchiometrisch gleichen Verbindungen zurückführen.

Indessen möchte die Annahme, das Aequivalent eines Körpers sei eine veränderliche Grösse, bei dem dermaligen Zustand der Chemie sich nicht rechtfertigen lassen, und es ist unseren Erfahrungen bei weitem mehr entsprechend, die Isomorphie von Monoxyden und Sesquioxyden an sich und als Silicate in der Heteromorphie der Körper zu suchen.

Eine solche, eine Dimorphie, zeigen, wie G. Rose nachgewiesen, einige Metalle, Iridium und Palladium; die eine Form derselben, die sechsgliedrige, hat auch das Zink, obwohl die elektropositiven Metalle regulär krystallisiren. Gewisse Erscheinungen, wie die Variationen in der Zusammensetzung der regulär krystallisirten Verbindungen des Arseniks mit Kobalt und Nickel, des Speiskobalts, welche durch R_mAs_n ausgedrückt werden, führen auf die Vermuthung, dass die rhomboëdrischen Metalle gleichfalls der regulären Form fähig, die Speiskobalte nur isomorphe Mischungen seien.

Aehnlich ist das Verhalten der Metalloxyde. Wir wissen, dass eine Reihe krystallisirbarer Monoxyde regulär krystallisirt: Talkerde, Nickeloxyd, Kadmiumoxyd; dass Sesquioxyde rhomboëdrisch sind: Thonerde, Beryllerde, Eisenoxyd, Chromoxyd. Allein das Zinkoxyd gehört nach seiner Zusammensetzung den Monoxyden, nach seiner Krystallform den Sesquioxyden an, und zwar nicht blos ihrem System überhaupt, sondern es ist wirklich isomorph

…die …, welche Kudernatsch zu …tigen Versuchen benutzte.

…ugite zeichnen sich durch die ge… Menge der *Thonerde* (meist … Hornblenden aus, deren …igt. Die Quantität des …wischen 5 und 13 p. C., …n 7 und 30 p. C. — … beweisen, dass die … 24 p. C.) als die …

…rössere Zahl …eigentlich …handelt, und …der Hornblende …s sind dies: 1) die …i bei Nicolosi am Aetna; …i Härtlingen am Westerwald, …itet, selbst mit ihr verwachsen …ne schwarze Augit von Schima im …birge, lose Krystalle aus Basalttuff; …e Krystalle, welche ich am Uferrande …sammelt hatte.

…r Anlage zusammengestellten analyti…ser Augite der Discussion unterzogen … mich zu den *Hornblenden*, dem Aus…tern meiner Arbeit, aber auch dem …le derselben.

…durchweg dunkelgefärbte Abänderungen, …gerem Eisengehalt *grüne* (Pargasit, Ca…t farblose. Alle sind durchsichtig, die …r in dünnen Blättchen, und dann mit …Das specifische Gewicht, auf dessen Be…all möglichste Sorgfalt verwendet habe, …sengehalt, und geht überhaupt von dem …06 bis 3,29, so dass die Hornblenden …e besprochenen Augite, welche 3,35 bis … eine sehr eisenreiche und talkerdearme …evig, der falsche Aegyrin, gab 3,4, ent-

mit ihnen, da die Hauptaxen bei gleichen Nebenaxen in dem Verhältniss 1 : 2 stehen. Auch hier muss also Dimorphie oder vielmehr Isodimorphie stattfinden. Ist aber Zinkoxyd isomorph mit Eisenoxyd, so müssen auch Eisenoxydul und andere Monoxyde mit jenem isomorph sein können, und es ist dann klar, dass die Bisilicate derselben gleichfalls isomorph sind.

C.

Die dritte Abtheilung der Augitgruppe ist räumlich die grösste; denn sie umfasst die *thonerdehaltigen Augite und Hornblenden*, d. h. diejenigen Glieder, welche eine grosse Zahl älterer und jüngerer Gesteine bilden helfen. Vom Syenit und Diorit bis zu den noch fliessenden Laven zieht sich die Reihe der Augitgesteine, in welcher die Substanz von Augit oder Hornblende mit einem Gliede der Feldspathgruppe vereinigt ist, es sei dies Orthoklas oder Oligoklas, wie in den älteren, oder Labrador, wie in Dolerit, Basalt und Laven, oder Anorthit, wie in isländischen Laven oder den Meteorsteinen von Juvenas, Jonzac und Stannern.

Auch durch die vollkommene Ausbildung ihrer Krystalle, deren Farbe meist so intensiv ist, dass sie schwarz erscheint, sind die Glieder dieser Abtheilung ausgezeichnet.

Kaum giebt es von einem Mineral eine grössere Zahl von Analysen, ältere wie neuere, als von solchen Augiten und Hornblenden. Ich habe deren 28 von Augit und 32 von der Hornblende gesammelt. Wenn ich nun diesen 60 älteren Untersuchungen die Resultate von 19 neuen hinzufüge, so kann nur der Umstand mich dazu veranlassen, dass alle jene früheren Analysen zu unvollkommen sind, um einen Schluss auf die Constitution beider Mineralien zu erlauben. Ich habe nämlich im Laufe der Untersuchung gefunden, dass fast alle thonerdehaltigen Augite und Hornblenden *beide Oxyde des Eisens* enthalten, dass ferner in den Hornblenden eine nicht zu übersehende Menge *Kali* und *Natron* vorkommt, was früher auch nur selten, von Bonsdorff gar nicht berücksichtigt worden ist, wogegen die Augite alkalifrei sind, wenigstens die, welche ich zu prüfen

Gelegenheit fand, und die, welche Kudernatsch zu seinen sonst sehr sorgfältigen Versuchen benutzte.

Die *thonerdehaltigen Augite* zeichnen sich durch die geringere und mehr constante Menge der *Thonerde* (meist 4—6, selten bis 8 p. C.) vor den Hornblenden aus, deren Thonerdegehalt 4—16 p. C. beträgt. Die Quantität des *Eisens*, als Oxydul gedacht, liegt zwischen 5 und 13 p. C., bei den Hornblenden aber zwischen 7 und 30 p. C. — Schon die Analysen meiner Vorgänger beweisen, dass die Augite immer viel mehr *Kalkerde* (18 24 p. C.) als die Hornblenden (10—12 p. C.) enthalten.

Ich habe es für unnöthig gehalten, eine grössere Zahl von Augiten zu untersuchen, da es sich hier eigentlich nur um eine Correction der Eisenbestimmung handelt, und die Uebereinstimmung der Constitution mit der Hornblende schon aus 4 Varietäten sich ergiebt. Es sind dies: 1) die losen Krystalle von den Monti rossi bei Nicolosi am Aetna; 2) der Augit aus Basalttuff von Härtlingen am Westerwald, der von Hornblende begleitet, selbst mit ihr verwachsen vorkommt; 3) der schöne schwarze Augit von Schima im böhmischen Mittelgebirge, lose Krystalle aus Basalttuff; 4) scharf ausgebildete Krystalle, welche ich am Uferrande des Laacher Sees gesammelt hatte.

Bevor die in der Anlage zusammengestellten analytischen Resultate dieser Augite der Discussion unterzogen werden, wende ich mich zu den *Hornblenden*, dem Ausgangspunkt und Kern meiner Arbeit, aber auch dem schwierigeren Theile derselben.

Es sind nicht durchweg dunkelgefärbte Abänderungen, sondern bei geringerem Eisengehalt *grüne* (Pargasit, Carinthin), selbst fast farblose. Alle sind durchsichtig, die dunkeln freilich nur in dünnen Blättchen, und dann mit grüner Färbung. Das specifische Gewicht, auf dessen Bestimmung ich überall möglichste Sorgfalt verwendet habe, wächst mit dem Eisengehalt, und geht überhaupt von dem des Strahlsteins 3,06 bis 3,29, so dass die Hornblenden leichter sind als die besprochenen Augite, welche 3,35 bis 3,38 wiegen. Nur eine sehr eisenreiche und talkerdearme Hornblende von Brevig, der falsche Aegyrin, gab 3,4, ent-

hielt aber Titansäure, so dass sich eine Beimengung von Titaneisen vermuthen lässt.

Kleine Mengen von *Titansäure* habe ich in vielen Hornblenden, wie auch in Akmit gefunden, ohne dass es mir gelungen wäre, mit Bestimmtheit zu entscheiden, ob sie wesentlich oder in Form von Titaneisen beigemischt sei. Man begeht bei ihrer geringen Menge keinen erheblichen Fehler, wenn man sie bei der Berechnung ausser Acht lässt, da die zugehörige Quantität Eisen nicht bekannt ist. Auch rede ich hier nicht von den Mitteln, Thonerde und Talkerde möglichst gut zu trennen, welche von meinen Vorgängern nicht immer versucht sein dürften, und bemerke nur, dass der Alkaligehalt der Hornblenden zwischen $1^1/_2$ und 6 p. C. liegt, und dass ebenso oft das Kali das Natron um etwas übersteigt, als das Umgekehrte der Fall ist.

Fluor ist nur in einigen Fällen bestimmt worden. Bei der Stellung, die es meiner Ansicht nach in solchen Silicaten nimmt, bleibt es ohne Einfluss auf die Berechnung.

Alle Hornblenden erleiden in mässiger Rothglühhitze einen Verlust an mechanisch eingeschlossenem Wasser, von $^1/_4$ — 1 p. C. Ueber dem Gasgebläse schmelzen die eisenreichen oft zu feinblasigen durchscheinenden Massen, wobei die fluorhaltigen noch 1 — 2 p. C. verlieren, wie schon Bonsdorff gefunden hat. Solche geschmolzene Hornblenden bilden mit Chlorwasserstoffsäure eine vollkommene Gallerte.

Ich nenne nun die 15 Hornblenden dieser Abtheilung, welche Gegenstand meiner Untersuchungen gewesen sind, und zwar zuerst die hellen eisenarmen:

1) Eine gelbgraue, zum Theil fast farblose, durchscheinende von Edenville im Staate New-York; kleine Krystalle, deren Messung Dr. Dauber unternommen und mir mitgetheilt hat. Sie enthält 6 p. C. Thonerde und kaum 3 p. C. Eisen, welches ganz und gar als Oxyd vorhanden zu sein scheint.

2) Der *Pargasit*, von Pargas in Finnland, neben 7 — 8 p. C. Thonerde etwa 2 p. C. Eisen, wahrscheinlich als Oxydul und Oxyd, was auf die Berechnung kaum influirt.

leine Resultate stimmen im Ganzen ziemlich gut mit enen Bonsdorff's, welcher indessen $2^1/_2$ p. C. Natron nd $1^1/_3$ p. C. Kali ausser Acht gelassen hat.

3) Eine Hornblende von Monroe im Staate New-York, n grossen blaugrauen Krystallen, welche 12 p. C. Thonrde und $4^1/_2$ p. C. Eisenoxydul, neben sehr wenig Oxyd nthalten.

4) Der *Carinthin* von der Saualpe in Kärnthen, durch einen Pleochroismus ausgezeichnet, indem er unter dem ichroskop ein grünes und ein röthlich braunes Bild iebt. Etwa 13 p. C. Thonerde, $1^3/_4$ Eisenoxyd, $4^2/_3$ Eisenydul. Es ist dies Klaproth's „blättriger Augit von er Saualpe."

Von schwarzen Hornblenden habe ich anzuführen:

1) Eine in derben blättrigen Massen aus dem Diorit m Konschekowskoi Kamen bei Bogoslowsk am Ural. Sie thält 9 p. C. Thonerde, 5 Eisenoxyd, 12 Eisenoxydul, p. C. Fluor und 1 p. C. Titansäure.

2) Die schwarze Hornblende von Pargas, welche hon Hisinger und Bonsdorff untersuchten. Sie enthält 12 p. C. Thonerde, 5 Eisenoxyd, 10 Eisenoxydul, letzres in grösserer Menge als die von Jenen untersuchte, e dafür reicher an Talkerde war.

3) Die schwarze Hornblende von Arendal, auf welcher er Babingtonit vorkommt.

4) Eine schwarze krystallisirte Hornblende von Filipstad Wermland.

Beide enthalten 10 — 12 Thonerde, 4 — 7 Eisenoxyd, 2 — 14 Eisenoxydul.

5) Schwarze Hornblende von Brevig im südlichen Norwegen, Spaltungswinkel 124° 24', dieselbe, welche auch als Aegyrin bezeichnet wird. Bei 6 p. C. Thonerde führt sie $^2/_3$ Eisenoxyd und 22 Eisenoxydul, aber nur 3 — 4 Talkrde, und fast 6 p. C. beider Alkalien. Sie besitzt, wie chon bemerkt, ein sehr hohes specifisches Gewicht, gab ber auch 1 p. C. Titansäure.

6) Die Hornblende des Zirkonsyenits von Fredriksvärn n Norwegen, die einzige, welche bisher vollständiger unersucht wurde, insofern Scheerer kürzlich eine Analyse

bekannt gemacht hat, worin die Oxyde des Eisens, so wie die Alkalien aufgeführt sind. Ich habe zwei nach dem Vorkommen in etwas verschiedene Varietäten geprüft, etwa 8 p. C. Thonerde, 10 Eisenoxyd, 11 — 13 Eisenoxydul und $5^1/_4$ p. C. Alkalien (Kali und Natron in fast gleicher Menge) gefunden.

7) Eine von gelbgrünem Glimmer begleitete rein schwarze Hornblende vom Vesuv, welche kein Fluor enthält, und daher beim Schmelzen nur $^1/_3$ p. C. verliert.

8) Die Hornblende von Härtlingen, welche den Augit begleitet.

9) Die schönen Krystalle vom Wolfsberg bei Cernosin in Böhmen.

10) Eine Hornblende in basaltischer Wacke, aus der Adlergrube bei Honnef am Siebengebirge.

11) Die Hornblende aus dem Trachyt des Stenzelbergs im Siebengebirge.

Diese Varietäten enthalten 11 — 15 p. C. Thonerde, 6 — 10 Eisenoxyd, 8 — 11 Eisenoxydul, dabei bis zu $1^1/_2$ p. C. Titansäure.

So habe ich Repräsentanten der verschiedensten geologischen Altersperioden zusammenzustellen gesucht.

Wenn der Analytiker das Material mit möglichster Sorgfalt ausgewählt hat, so verschwindet der störende Einfluss, den nichtwahrnehmbare Einmengungen auf die Resultate ausüben, bei Vergleichung einer grösseren Reihe von Analysen.

Die Berechnung der thonerdehaltigen Augite und Hornblenden ist unter einem dreifachen Gesichtspunkt möglich: 1) Thonerde und Eisenoxyd sind als Basen vorhanden; 2) sie sind elektro-negative Bestandtheile; oder 3) das Eisenoxyd gehört zu den Basen, die Thonerde aber zur Säure.

Ohne in das Detail einzugehen, beschränke ich mich auf das Ergebniss der Rechnung in diesen drei Fällen.

Fasst man Thonerde und Eisenoxyd gemeinschaftlich als Basen auf, so zeigt sich keine Harmonie in den Sauerstoffproportionen der Monoxyde, der Sesquioxyde und der Kieselsäure, nicht einmal immer ein einfaches Ver-

hältniss. Denn es variirt der Sauerstoff der Monoxyde, wenn man den der beiden Sesquioxyde = 1 setzt, von 1 bis 7; es variirt ferner der der Kieselsäure in diesem Fall von 2 bis 14; und das Verhältniss des Sauerstoffs sämmtlicher Basen zu dem der Säure geht von 1 : 1 bis 1 : 1,7, so dass der, welcher diesen Gesichtspunkt als massgebend für die Constitution der Augite und Hornblenden festhalten wollte, in ihnen theils Singulosilicate, theils Verbindungen von Singulo- und Bisilicaten in sehr schwankenden Verhältnissen anzunehmen hätte, während alle früheren Glieder der Gruppe reine Bisilicate sind. Ich halte demnach den Schluss für gerechtfertigt, dass in diesen Verbindungen Thonerde und Eisenoxyd nicht als Basen vorhanden sind.

Sind aber beide elektronegativ? Gilt das, was Bonsdorff für die Thonerde angenommen, auch für das Eisenoxyd? Fügt man sie demnach zur Säure, so ergiebt sich, dass, den Sauerstoff der Monoxyde = 1 gesetzt, derjenige der drei Bestandtheile alle Zwischenstufen von 2 bis 2,8 durchläuft, so dass man bald blos Bisilicate, bald Verbindungen mit Trisilicaten in den verschiedensten Verhältnissen anzunehmen hätte, so dass auch dieses Princip der Berechnung weder eine Uebereinstimmung der Glieder unter sich, noch mit den früheren herbeiführt.

Dagegen finde ich, dass bei aller Verschiedenheit im Gehalt der Augite und Hornblenden an Thonerde und Eisen, die Summe des Sauerstoffs der Monoxyde und des Eisenoxyds zur Summe des Sauerstoffs von Thonerde und Kieselsäure sich immer nahe = 1 : 1 verhält und dass das Mittel von 20 Analysen die Proportion 100 : 199 statt 100 : 200 ist.

Hiernach stelle ich die Behauptung auf: *in den thonerdehaltigen Augiten und Hornblenden ist das Eisenoxyd als Basis, die Thonerde als Säure vorhanden.* Es sind *Bisilicate*, gleich allen anderen Gliedern der Gruppe, nur in isomorpher Mischung mit *Bialuminaten.*

Mag es immerhin auf den ersten Blick befremdend erscheinen, dass Thonerde und Eisenoxyd hier den entgegengesetzten elektrochemischen Charakter besitzen: es

liegt bei solchen amphoteren Subtanzen in ihrer analogen Zusammensetzung und Isormophie kein Beweis, dass sie in einer gemeinsamen Verbindung nothwendig immer denselben Charakter haben müssten.

Nur eine Hornblende, der Carinthin, will sich, trotz der Uebereinstimmung der Analysen und der anscheinenden Reinheit und Frische des Materials, diesem Gesetz nicht recht fügen. Sie enthält zu viel Thonerde, und nur, wenn man $^2/_5$ zu den Basen, $^3/_5$ zur Säure legt, wird die Bisilicatmischung genau erreicht.

Die Augite und die Hornblenden dieser Abtheilung sind verschiedenartige isomorphe Mischungen derselben Grundverbindungen, denn die Menge des Aluminats ist bei den ersteren stets geringer, und dann tritt die Kalkverbindung beim Augit in grösserer Menge auf. Es ist nicht uninteressant, zu sehen, dass die thonerdehaltigen Augite sehr oft 1 At. Kalk gegen 1 At. Talkerde enthalten, gleich dem Diopsid, und dass die thonerdehaltigen Hornblenden beide Basen im Verhältniss 5 : 6 bis 2 : 5 führen.

Man vergleiche nur die dicht neben einander liegenden Krystalle des Augits und der Hornblende von Härtlingen, und man wird den Unterschied der einzelnen Bestandtheile leicht erkennen.

Es ist hier das Atomverhältniss:

	$\dot{Fe} : \dot{Ca} : \dot{Mg}$	$\ddot{Fe} : \dot{R}$	$\ddot{Al} : \ddot{Si}$
im Augit =	1 : 3 : 3	1 : 21	1 : 6
in der Hornblende =	3 : 5 : 8	1 : 15	1 : 4

D.

Die vierte und letzte Abtheilung der Augitgruppe enthält, so viel bekannt ist, nur *ein* Glied, den *Spodumen*. Es ist von Dana und von mir seine Isomorphie mit dem Augit nachgewiesen worden, dessen Structur er vollkommen besitzt, und zugleich haben meine in den Jahren 1852 und 53 publicirten Analysen gezeigt, dass er eine Verbindung mit *Bisilicaten*, von 1 At. Lithion- und Natronbisilicat und 4 At. Thonerdebisilicat ist, in welcher die Thonerde ihren basischen Charakter an sich trägt.

Ich glaube bewiesen zu haben, dass Augit und Hornblende die typischen Glieder einer grossen Gruppe sind, welche die Bisilicatgruppe heissen könnte.

LXXIII.

Neue organische schwefelhaltige Säure.

Von

J. T. Hobson.

(Quart. Journ. of the Chem. Soc. X, No. 39. p. 243)

Das früher angedeutete Produkt von der Einwirkung der schwefligen Säure auf Zinkmethyl (s. dies. Journ. LXXI, 302) hat der Verf. näher untersucht und es nicht, wie er vermuthete, der Aethyltrithionsäure (s. dies. Journ. LXXI, 300) analog zusammengesetzt gefunden. Vielmehr ist die neue Säure *Methyldithionsäure*.

Um sie in grösseren Mengen darzustellen, wurde Zinkmethyl (nach Frankland's Verfahren gewonnen) in ätherischer Lösung mit einem Strom trocknen schwefligsauren Gases (aus Kupfer und Schwefelsäure bereitet) behandelt, bis es völlig zersetzt war. Trotz der Abkühlung des Gefässes begann die Mischung zu sieden, und bald schied sich reichlich eine krystallinische Substanz aus. Nach Abdestillation des Aethers wurde die Masse kurze Zeit im Vacuo erhalten und erschien dann amorph, unlöslich in Aether und Alkohol, sehr leicht löslich in Wasser. Deutliche Krystalle konnten aus der wässerigen Lösung nicht erhalten werden, und der Verf. analysirte daher die Substanz wie sie war, da Kohlensäure kein Zinkoxyd ausfällte. Das Resultat der Analyse führte zu der Formel $\dot{Z}nC_2H_3S_2O_3$, in 100 Theilen:

	Berechn.						
C	10,76	10,79	10,65	—	—	—	—
H	2,69	2,36	2,78	—	—	—	—
Zn	29,15	—	—	29,05	28,89	—	—
S	28,70	—	—	—	—	28,36	28,74
O	28,70						

Die Entstehung dieser Verbindung erklärt sich so: ZnC_2H_3 und $2\ddot{S} = \dot{Z}nS_2 \left\{ \begin{matrix} C_2H_3 \\ O_3, \end{matrix} \right.$ der Verf. nimmt an, dass in je 2 At. schwefliger Säure 1 At. Sauerstoff durch 1 At. Methyl ersetzt sei.

Das Zinksalz ist farblos und geruchlos, schmeckt unangenehm und etwas bitterlich, wird bei 100° C. noch nicht, aber wenige Grade darüber zersetzt, indem sich sehr widerwärtig riechende Dämpfe entwickeln. Allmählich krystallisirt das Salz aus sehr concentrirter Lösung, aber nicht schön.

Das *Barytsalz* erhält man leicht durch Zerlegung des vorigen Salzes mit Barytwasser und Entfernung des überschüssigen Baryts mit Kohlensäuregas. Dasselbe ist farb- und geruchlos, unlöslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Wasser und reagirt neutral. Bei freiwilligem Verdunsten der wässerigen Lösung scheidet es sich in Krystallen des regulären Systems aus, durch Alkohol gefällt als körniges Pulver. Es zersetzt sich noch nicht bei 170° C. und besteht bei 100° C. aus $\dot{B}aS_2C_2H_3O_3$, in 100 Th.:

											Berechn.
C	7,91	7,74	7,94	—	—	—	—	—	—	—	8,13
H	2,23	2,19	2,19	—	—	—	—	—	—	—	2,03
Ba	—	—	—	46,14	46,32	46,18	46,59	—	—	—	46,48
S	—	—	—	—	—	—	—	21,85	21,58	21,56	21,68
O										—	21,68

Die *Methyldithionsäure*, aus dem Barytsalz mittelst Schwefelsäure gewonnen, ist eine schwach saure Flüssigkeit, die langsam kohlensaures Siberoxyd löst, sich aber selbst verdünnt unter Ausscheidung von Schwefel bald zersetzt.

Das *Magnesiasalz* lässt sich durch Zerlegung sowohl des Barytsalzes mit schwefelsaurer Magnesia, als auch des Zinksalzes mit Aetzmagnesia darstellen. Es ist farblos, geruchlos und unlöslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Wasser und daraus in kleinen Krystallen zu erhalten. Diese halten bei 100° C. noch 1 At. Wasser zurück und bestehen aus $\dot{M}gS_2C_2H_3O_3 + \dot{H}$, in 100 Th.:

	Berechn.				
C	11,64	11,64	—	—	—
H	4,00	4,00	—	—	—
Mg	12,00	—	12,03	11,98	—
S	31,47	—	—	—	31,47
O	40,89	—	—	—	—

Das *Kalksalz*, aus dem Zinksalz mittelst Kalkwasser dargestellt, trocknet im luftleeren Raum zu einer unkrystallinischen Masse ein, die geruchlos, unlöslich in Aether und Alkohol, sehr löslich in Wasser von bitterem Geschmack und der Zusammensetzung $CaS_2C_2H_3O_3$ ist.

Das *Silbersalz*, durch Absättigung der freien Säure enthalten, wurde sehr schnell am Licht und durch Erwärmung zersetzt.

Das *Kupferoxydsalz* ist ebenfalls unbeständig. Es ist anfänglich eine hellgrüne Lösung, die bei 100° braungelb wurde, und eine verdünnte Lösung scheidet selbst bei gewöhnlicher Temperatur allmählich Schwefel ab.

Das *Nickeloxydulsalz* ist in Lösung grasgrün und trocknet im Vacuo zu einer schmutzig ledergelben amorphen Masse ein, die theilweis Zersetzungsprodukt ist.

Der *methyldithionsaure Aether* konnte nicht dargestellt werden durch Destillation des Barytsalzes mit ätherschwefelsaurem Kali; wenigstens hatte der dabei resultirende ölige Körper andere Zusammensetzung.

LXXIV.

Einige Bestandtheile der Rhabarberwurzel.

Den dunkelgefärbten Bodensatz, der sich bekanntlich häufig aus der längere Zeit aufbewahrten Rhabarbertinctur absetzt, haben Warren de la Rue und Hugo Müller (*Quarterly Journ. of the Chem. Soc. Vol. X, Jan.* 1858, *p.* 298) näher untersucht. Sie verfuhren wesentlich nach der von Schlossberger und Döpping vorgezeichneten Methode und fanden auch dieselben Harze, wie jene, gemengt mit Chrysophansäure, mittelten aber dabei ein Verfahren

aus, letztere Säure leicht rein zu erhalten und fanden nebenbei noch einen bisher übersehenen Stoff.

Bei Erschöpfung des Bodensatzes mit heissem Weingeist von 86 p. C., blieb Aporetin, gemengt mit wenig Phäoretin, zurück. Die alkoholische Lösung setzte erkaltend Chrysophansäure ab, und aus der Mutterlauge von dieser wurde durch Aether Phäoretin niedergeschlagen, während das Filtrat davon Erythroretin lieferte.

Das Aporetin macht den Hauptbestandtheil des Bodensatzes aus, und die Chrysophansäure betrug ungefähr 4 p. C., eine Menge, die es wohl lohnt, diese Säure aus jenem Bodensatze zu gewinnen, da die sonstige Methode ihrer Darstellung sehr unvollkommen ist, und die Verf. überdies ein zweckmässiges Verfahren ihrer Reinigung angeben.

Wenn man nämlich den fraglichen Bodensatz mit heissem Benzin in einem Mohr'schen Extractionsapparat behandelt, so zieht dieses hauptsächlich die Chrysophansäure aus und beim Erkalten scheidet sie sich nach Abdestillation des grössten Theils vom Benzin aus. Wird sie nach dem Abpressen zwischen Löschpapier nochmals in heissem Benzin gelöst, so bleibt ein röthlichgelber, flockiger Körper zurück, von dem sich auch aus dem Filtrat noch etwas ausscheidet (Emodin), und die später auskrystallisirende Chrysophansäure reinigt man am besten durch Umkrystallisiren aus Eisessig, Fuselöl oder auch aus Alkohol.

Aus Benzol scheidet sich die Chrysophansäure rein in sechsseitigen monoklinischen Prismen, aus Alkohol, Fuselöl und Eisessig in moosähnlichen Zusammenhäufungen von Blättern aus; ihre Farbe ist blassgelb bis orange. Sie löst sich in 224 Th. kochenden Weingeists von 86 p. C. und 1125 Th. Weingeist von 30° C. Rein schmilzt sie bei 162° C. ohne Zersetzung und erstarrt krystallinisch.

Die sauren Eigenschaften der Chrysophansäure sind so schwach, dass dieselbe nicht Kohlensäure austreibt und beim Verdunsten in Ammoniak das letztere verliert. Darum nennen sie die Verf. lieber Chrysophan.

Wird Chrysophan mit Traubenzucker und überschüssigem Alkali in unverschlossenem Gefäss digerirt, so geht die Purpurfarbe der Lösung allmählich in eine bräunlich gelbe über und der flockige Niederschlag verschwindet, beides erscheint aber wieder, wenn nachher die Luft hinzutritt.

Schmelzendes Kalihydrat zersetzt Chrysophan, indem zuerst eine blaue Färbung entsteht, und dann ein Geruch ähnlich wie Caprylalkohol bemerkbar ist.

Die Analyse gab als procentige Zusammensetzung, wie Schlossberger und Döpping und Rochleder und Heldt gefunden hatten,

C	68,76
H	4,25

Die Einwirkungen anderer Stoffe, wie Chlor, Salpetersäure etc. lieferten keine studirbaren Zersetzungsprodukte.

Die Eigenschaften des Chrysophans zeigen auffallende Aehnlichkeit mit denen der Pipitzahoïnsäure (s. dies. Journ. LXVI, 375), aber die Zusammensetzung beider ist sehr verschieden.

Mit dem Namen *Emodin* bezeichnen die Verf. den Stoff, welcher bei der Reinigung des Chrysophans mittelst Benzol zum grössten Theil ungelöst bleibt. Die völlige Trennung desselben vom Chrysophan ist schwierig und geschieht am besten durch Lösen des aus heissem Benzol beim langsamen Erkalten ausgeschiedenen Stoffs in heissem Eisessig. Die abkühlende Lösung setzt grosse Krystalle ab, welche am schicklichsten aus siedendem Alkohol umkrystallisirt werden. Man erhält dann glänzende, oft zwei Zoll lange monoklinische Prismen von tief orange bis rother Farbe, ähnlich dem Isatin und äusserst brüchig. Emodin schmilzt erst bei 250° C. und verflüchtigt sich dabei ein wenig in gelben Dämpfen. In seinen chemischen Eigenschaften gleicht es ganz dem Chrysophan, nur verhält es sich anders gegen gewisse Lösungsmittel; denn er löst sich viel leichter in Alkohol, Eisessig und Fuselöl, dagegen weniger als Emodin in Benzin. Das Verhalten gegen Alkalien ist ganz wie das des Chrysophans.

Die Zusammensetzung des Emodins ist in 100 Th.:

			Berechnet.
C	66,69	66,57	66,85
H	4,07	4,13	4,18

und es lässt sich daraus die empirische Formel $C_{40}H_{15}O_{12}$ berechnen, indessen bleibt es unentschieden, ob diese auch das wirkliche Atomgewicht repräsentirt.

Durch Behandlung des rohen Aporetins mit concentrirter Salpetersäure, zuletzt in der Wärme, erhielten die Verf. einen gelben Bodensatz, von dem sich noch mehr bei Verdünnung der rothbraunen Flüssigkeit mit Wasser bildete. Diese Substanz ist ein Nitroprodukt des Aporetins, welches mit Chrysamminsäure identisch zu sein scheint. In kaltem Wasser nur sehr unbedeutend, in kochendem Wasser und Alkohol mit rother Farbe löslich, setzt sich die Verbindung beim Erkalten als gelbes Pulver wieder ab. Verdünnte fixe Alkalien lösen sie mit rother Farbe, concentrirt mit brauner und unter Ausscheidung brauner Flocken; eben so wirkt heisse Lösung von kohlensaurem Kali zersetzend, während verdünnte ein krystallinisches Pulver erzeugt, welches in heissem Wasser mit violetter Farbe sich löst.

Concentrirtes Ammoniak bewirkt eine violette Lösung und trocken ist die Verbindung bronzeglänzend, mit Wasser giebt sie eine violette Lösung, nicht fällbar durch Säuren, sondern damit roth sich färbend. Sehr verdünntes Ammoniak löst die Säure violett, und andere Säuren fällen daraus die ursprüngliche gelbe Nitrosäure.

Schwefelammonium verwandelt die violette Farbe der ammoniakalischen Lösung in eine indigblaue und Säuren fällen daraus einen purpurfarbigen Niederschlag, der getrocknet wie Indigo aussieht. Dieselbe Verbindung erhält man, wenn die alkoholische Lösung der Nitroverbindung mit ein wenig Salzsäure und Zink versetzt wird.

Ob eine Identität dieser Nitrosäure mit Chrysamminsäure wirklich anzunehmen sei, werden die Verf. durch weitere Versuche entscheiden.

LXXV.
Ueber die Milchsäuregährung.

Von

L. Pasteur.

(Compt. rend. 1857. t. XLV. (No. 22.) p. 913.)

Es ist bekannt, dass sich der Zucker in Milchsäure umwandelt, wenn man zu Zuckerwasser Kreide setzt, welche die Flüssigkeit immer neutral erhält, und eine stickstoffhaltige Substanz, wie Caseïn, Leim, thierische Membran etc. Die Erklärung der hierbei stattfindenden Erscheinungen ist aber sehr schwierig, man kennt die Art der Wirkung des organisirten stickstoffhaltigen Körpers durchaus nicht. Sein Gewicht verändert sich nicht merklich, er geht nicht in Fäulniss über, aber dessen ungeachtet ist er in einer beständigen Veränderung begriffen, obwohl es schwer ist zu sagen, worin dieselbe besteht.

Die genauesten Untersuchungen konnten bis jetzt nicht die Entwicklung von Organismen bei der Milchsäuregährung entdecken. Die damit sich beschäftigenden Beobachter haben gefunden, dass, wo sie vorkamen, sie zufällig und der Erscheinung hinderlich waren.

Die Thatsachen scheinen daher den Ansichten Liebig's sehr günstig zu sein. Das Ferment ist nach Liebig eine ausserordentlich veränderliche Substanz, welche sich zersetzt, und die Gährung erregt in Folge der Veränderung, welche sie selbst erleidet, indem sie die Moleculargruppe der gährungsfähigen Substanz durch Mittheilung erschüttert und sie zerlegt. Dies ist, nach Liebig, die erste Ursache aller Gährungen und die Veranlassung zu den meisten contagiösen Krankheiten. Diese Meinung erhält täglich neue Stützen. Man kann in dieser Hinsicht erwähnen die Abhandlung von Fremy und Boutron über die Milchsäuregährung, das was Gerhardt in seinen *traité de chim. org.* über die Gährung und die Fermente sagt und endlich die neuere Abhandlung von Berthelot (s. dies. Journ. LXXI, 321) über die alkoholische Gährung.

Alle diese Arbeiten verwerfen einstimmig die Annahme irgend eines Einflusses der Organisation und des Lebens als Ursache der Gährungserscheinungen. Ich bin durch meine Untersuchungen zu einer gänzlich verschiedenen Ansicht gelangt.

In dem ersten Theile dieser Arbeit werde ich darzuthun versuchen, dass ebenso wie ein alkoholisches Ferment, die Bierhefe, existirt, welche man überall findet, wo sich Zucker in Alkohol und in Kohlensäure spaltet, es auch ein besonderes Ferment, eine *Milchsäure-Hefe* giebt, welche sich überall findet, wo Zucker in Milchsäure übergeht und dass, wenn stickstoffhaltige organisirte Substanz den Zucker in Milchsäure umwandeln kann, dies darauf beruht, dass sie für die Entwicklung dieses Ferments ein geeignetes Nahrungsmittel ist.

Es giebt Fälle, wo man bei gewöhnlichen Milchsäuregährungen über dem aus Kreide und der stickstoffhaltigen Substanz gebildeten Bodensatz eine Quantität eines grauen Körpers beobachtet, der öfters auf der Oberfläche des Bodensatzes eine Schicht bildet. Unter dem Mikroskope ist diese Substanz nicht zu unterscheiden vom Caseïn u. s. w., so dass sie dem Anschein nach keine besondere Substanz ist, noch sich während der Gährung gebildet zu haben scheint. Aber nichts destoweniger spielt sie dabei die Hauptrolle. Ich werde zunächst die Mittel angeben sie zu isoliren und sie im reinen Zustande darzustellen.

Ich ziehe den löslichen Theil aus Bierhefe aus, indem ich sie einige Zeit mit dem 15—20fachen Gewicht Wasser koche und die Lösung sorgfältig abfiltrire. Man löst nun ungefähr 50 Grm. Zucker in einem Liter dieser Flüssigkeit auf, fügt Kreide und eine Spur der so eben erwähnten grauen Substanz hinzu, die von einer gewöhnlichen und gut vor sich gegangenen Milchsäuregährung herrührt. Des andern Tags ist eine lebhafte und regelmässige Gährung eingetreten. Die anfänglich klare Flüssigkeit trübt sich, die Kreide verschwindet nach und nach und gleichzeitig bildet sich ein Niederschlag, der sich fortwährend vermehrt, in dem Maasse, als sich die Kreide auflöst. Ausserdem beobachtet man alle Eigenschaften und bekannten Umstände der

Milchsäuregährung. Man kann in diesem Versuche den wässerigen Auszug der Hefe auch ersetzen durch einen Absud irgend einer plastischen, stickstoffhaltigen Substanz, gleichviel ob sie frisch oder schon verändert ist. Betrachten wir nun die Eigenschaften dieser Substanz, welche während der sogenannten Milchsäuregährung hervorgebracht wird. Ihr Ansehen erinnert an das der Bierhefe, wenn man sie in Masse und im abgetropften oder gepressten Zustande betrachtet. Unter dem Mikroskop besteht sie aus kleinen Kugeln oder kleinen, sehr kurzen Gliedern, die entweder einzeln oder zu unregelmässigen Flocken vereinigt sind. Diese Kügelchen, die viel kleiner als die der Bierhefe sind, zeigen eine Molecularbewegung.

Nach dem Waschen mit viel Wasser durch Decantation und Zertheilen in reinem Zuckerwasser, säuert sie dasselbe augenblicklich, aber nur langsam fortschreitend, weil die saure Beschaffenheit ihre Einwirkung auf den Zucker hindert. Lässt man Kreide mitwirken, welche die Neutralität der Flüssigkeit erhält, so wird die Umbildung des Zuckers sehr beschleunigt, und selbst wenn man sehr wenig dieser Substanz anwendet, ist eine Gasentwicklung in weniger als einer Stunde zu bemerken und die Flüssigkeit enthält milchsauren und buttersauren Kalk. Mit sehr wenig dieser Hefe kann man viel Zucker umwandeln. Diese Gährungen muss man bei abgehaltener Luft einleiten, weil sie ausserdem durch Vegetationen oder parasitische Infusorien gehindert werden.

Die Milchsäuregährung geht daher ebenso wie die gewöhnliche alkoholische Gährung mit der Bildung einer stickstoffhaltigen Substanz Hand in Hand, welche das Ansehen eines organisirten Körpers hat und wahrscheinlich der Bierhefe sehr nahe steht. Die Schwierigkeiten des Gegenstandes sind aber nur zur Hälfte gelöst, er ist von ausserordentlich complicirter Natur. Die Milchsäure ist wohl das Hauptprodukt der Gährung, welche davon den Namen trägt, sie ist aber nicht das einzige. Sie wird immer begleitet von Buttersäure, Alkohol, Mannit, schleimiger Substanz. Die Menge dieser Körper unterliegt den auffallendsten Schwankungen. Besonders bei dem Mannit

scheinen besondere Verhältnisse stattzuhaben. Die Menge dieses Körpers ist höchst veränderlich und Berthelot (s. dies. Journ. a. a. O.) hat nachgewiesen, dass bei Anwendung von Mannit statt des Zuckers in der Milchsäuregährung die Verhältnisse wesentlich dieselben bleiben, der Mannit gährt und giebt dabei Alkohol, Milchsäure und Buttersäure. Es ist schwer zu begreifen, wie sich Mannit bei der Milchsäuregährung bilden kann, da sich derselbe in dem Maasse als er entsteht, wieder zersetzen müsste.

Betrachten wir nun die chemischen Eigenschaften der neuen Hefe genauer. Ich habe weiter oben gesagt, dass sie mit sehr viel Wasser gewaschen und in reines Zuckerwasser gebracht, die Flüssigkeit fortschreitend säuert. Die Umwandlung des Zuckers geht in diesem Falle in dem Maasse langsamer vor sich, als der Säuregehalt der Flüssigkeit zunimmt. Wenn man nun die Flüssigkeit analysirt, nachdem man die Säure durch Kreide gesättigt und den überschüssigen Zucker durch Bierhefe zerstört hat, so findet man in der verdampften Flüssigkeit veränderliche Mengen von Mannit und der schleimigen Substanz. Die gewaschene Milchsäure-Hefe vermag also den Zucker in verschiedene Produkte umzuwandeln, unter welchen immer Mannit ist, aber nur unter der Bedingung, dass die Flüssigkeit rasch sauer werden kann; denn, wenn man den Versuch auf dieselbe Weise wiederholt, aber, um die Flüssigkeit neutral zu halten, etwas Kreide zusetzt, so bildet sich weder Gummi noch Mannit, oder richtiger, sie können nicht bestehen, weil die Bedingungen für ihre eigene Umbildung vorhanden sind.

Ich erwähnte vorhin, dass nach Berthelot bei Ersetzung des Zuckers durch Mannit in der Milchsäuregährung letzterer gährt. Nun kann man sich leicht überzeugen, dass in den zahlreichen Fällen der Gährung des Mannits die Milchsäure-Hefe entsteht und die Erscheinung hervorbringt. Wenn man zu einer Lösung von reinem Mannit gepulverte Kreide und frische und gewaschene Milchsäure-Hefe setzt, so beginnt schon nach Verlauf einer Stunde eine Gasentwicklung und die chemische Umwandlung des Mannits. Es bildet sich Kohlensäure und Wasser-

stoff und die Flüssigkeit enthält Alkohol, Milchsäure, Buttersäure, alle Produkte der Gährung des Mannits.

Was die Buttersäure betrifft, so zeigt der Versuch, dass die Milchsäure-Hefe direct auf den milchsauren Kalk wirkt und kohlensauren und buttersauren Kalk bildet, aber die Wirkung erstreckt sich zunächst auf den Zucker, und so lange sich solcher in der Flüssigkeit befindet, wird er vorzugsweise vor der Milchsäure durch die Hefe in Gährung gesetzt.

LXXVI.
Ueber die alkoholische Gährung.

Von

L. Pasteur.

(Compt. rend. 1857. t. XLV, (No. 25) p. 1302.)

Bei der alkoholischen Gährung sind bekanntlich zwei Fälle zu unterscheiden. Die Bierhefe wirkt entweder auf reines Zuckerwasser oder in Gegenwart eiweissartiger Körper. Im ersteren Falle erschöpft sich die Hefe und wird unfähig, ferner Gährung zu erregen; im zweiten Falle bleibt sie wirksam und man kann nach der Gährung mehr davon sammeln, als man angewendet hatte. Sie regenerirt sich oder besser sie zerstört sich ebenso wie im ersten Falle, da sich aber eine neue Menge derselben bildet, so wird das Gewicht der verschwundenen Hefe durch die Vergrösserung des Gewichts der regenerirten verdeckt. Das Gewicht der verschwundenen Hefe wird von verschiedenen Autoren auf ungefähr $1^1/_2$ Theile trockne Hefe gegen 100 Th. Zucker gesetzt.

Die Zersetzung der Hefe in dem Falle, wo sich das Ferment in Berührung mit reinem Zuckerwasser erschöpft, ist eine der wichtigsten Thatsachen für Liebig's Theorie. Wenn die Gährung, sagt Liebig, eine Folge der Entwicklung und Vermehrung der Kügelchen wäre,

so würde sie keine Gährung in reinem Zuckerwasser erregen, in welchem die wesentlichen Bedingungen zur Entwicklung der Lebensthätigkeit fehlen; dieses Wasser enthält nicht die zur Bildung des stickstoffhaltigen Theils der Kügelchen nöthige stickstoffhaltige Substanz.

Man kann nicht verkennen, dass, wenn gut gewaschene Hefe in Berührung mit reinem Zuckerwasser sich nur verändert und nicht zerstört wird, es unmöglich ist anzunehmen, dass die alkoholische Gährung ein mit der Entwicklung der Kügelchen zusammenhängender Vorgang sei.

Der Versuch zeigt uns, dass die Thatsachen, auf welche sich Liebig stützt, nicht so richtig sind, als er annimmt, und dass sich bei der Gährung mit reinem Zuckerwasser eine Summe von Leben und Organisation zeigt, gleich der im gewöhnlichen Falle.

Ich nahm zwei gleiche Quantitäten frischer, mit sehr viel Wasser gewaschener Hefe. Die eine Portion brachte ich in Gährung mit reinem Zuckerwasser, aus der anderen entfernte ich durch Kochen mit viel Wasser alle löslichen Theile und durch Filtriren die Zellen und setzte der klaren Lösung eben so viel Zucker, wie bei der ersten Gährung zu, sowie eine Spur frischer Hefe, die durch ihr Gewicht keinen Zweifel auf die Resultate des Versuches werfen kann. Die eingestreuten Kügelchen zeigen Knospenbildung, die Flüssigkeit trübt sich, es entsteht nach und nach ein Bodensatz von Hefe und zu gleicher Zeit spaltet sich der Zucker, was schon nach einigen Stunden zu bemerken ist. Diese Resultate waren leicht vorherzusehen, wichtig ist aber folgendes:

Indem man durch diesen Kunstgriff den löslichen Theil der zweiten Portion der Hefe zur Organisation in Kügelchen veranlasst, wird ein beträchtliches Gewicht des Zuckers gespalten. So brachten z. B. bei einem Versuche: 5 Grm. Hefe in 6 Tagen 12,9 Grm. Zucker in Gährung und waren dann erschöpft. Der lösliche Theil einer gleichen Menge derselben Hefe brachte 10,0 Grm. Zucker in 9 Tagen zur Gährung, und die durch die Keimung entwickelte Hefe war gleichfalls erschöpft.

Wenn man folglich eine Organisation des stickstoffhaltigen Theils der Bierhefe zu Kügelchen hervorruft, so spaltet die Hefe eine Quantität Zucker, welche sich dem Totalgewicht des Zuckers nähert, das durch dieselbe Menge rohe, nicht von ihrem löslichen Theil befreite Hefe gespalten wird. Die Ursache der Differenz zwischen beiden Gewichten des vergohrenen Zuckers ist leicht einzusehen.

Die Entwicklung von Zellen geht nur schwierig in Wasser bei sehr zertheilter Hefe vor sich, und andererseits ist durch Kochen mit Wasser nur schwer alles Lösliche aus der Hefe auszuziehen, da dieses im Innern der Kügelchen eingeschlossen ist.

An diese Resultate schliesst sich direct die Erklärung von Erscheinungen an, die man immer als ausserordentliche bei der Gährung betrachtet hat. Thenard hat vor langer Zeit beobachtet, dass die Hefe bei 100° getrocknet oder bis zum Kochen erwärmt werden kann, ohne merklich an ihrer Kraft zu verlieren. Sie erregt dann die Gährung nur langsamer als dieselbe Hefe im frischen Zustande und bewirkt eine längere Dauer der Gährung. Diese auffallenden Thatsachen sind von den Anhängern der Theorien Liebig's und Berzelius' benützt worden, denn sie widersprechen dem Einfluss der Organisation bei der Gährung. Bei 100° musste alles Leben in der Bierhefe zerstört werden, sie wirkt aber dennoch, nachdem sie dieser erhöhten Temperatur ausgesetzt war.

Die Erklärung dieser Erscheinungen scheint mir sehr natürlich. Ich habe nachgewiesen, dass bei der Bierhefe es nicht die Kügelchen sind, welche die Hauptrolle spielen, sondern das Entstehen der Kügelchen aus ihrem löslichen Theile; denn ich habe gezeigt, dass man die gebildeten Kügelchen zerstören kann, und die Totalwirkung auf den Zucker nahezu dieselbe bleibt. Nun ist es gewiss gleichgültig, ob man sie entfernt durch eine Filtration unter Abscheidung ihres löslichen Theils oder ob man sie durch eine Temperatur von 100° tödtet und sie dabei mit ihrem löslichen Theil gemischt lässt. Dieser letztere Fall findet statt, wenn man bei 100° getrocknete Hefe anwendet oder bei einer mit Wasser gekochten Hefe, wenn man

von derselben nicht durch Filtration den löslichen Theil entfernt hat. Denn wenn Hefe mit Wasser gekocht und filtrirt wurde, so verhalten sich die auf dem Filter gesammelten Kügelchen fast vollkommen unwirksam, weil sie von ihrem löslichen Theil getrennt sind.

Man wird aber fragen, wie ist die Gährung des Zuckers möglich, wenn man bei 100° getrocknete Hefe anwendet, wenn sie nur abhängt von der Organisation des löslichen Theils der Kügelchen, die bei einer Temperatur von 100° ganz aufgehoben wird. Die Gährung tritt in solchem Falle ein, ganz wie in einer natürlichen Zuckerlösung, Traubensaft, Zuckerrohrsaft etc., d. h. ohne äussere Veranlassung, und es wird hierdurch die von mir besonders erwähnte Verzögerung erklärt, welche stattfindet, wenn man bei 100° getrocknete Hefe anwendet, so wie die lange Dauer der Wirkung der Hefe unter solchen Umständen. Man sieht, dass in allen Fällen, selbst in denen, welche am meisten geeignet scheinen, die Annahme eines Einflusses der Organisation bei der Gährung zu widerlegen, die chemische Wirkung, welche sie charakterisirt, immer von einer langsamen und allmählichen Bildung von Kügelchen begleitet ist.

Die folgenden Beobachtungen, ganz in Uebereinstimmung mit den gegebenen Thatsachen, werfen ein neues Licht auf die verschiedenen Gährungen. Die Theorien der Gährung gehen von dem Princip aus, dass das Ferment nichts abgibt an den gährungsfähigen Körper und nichts von ihm aufnimmt. Ich werde dagegen zeigen, dass die Hefe etwas vom Zucker aufnimmt, dass der Zucker gleichsam ein Nahrungsmittel für sie ist, und dass keine Gleichung zwischen den Quantitäten des Alkohols, der Kohlensäure (der Milchsäure) und dem Totalgewicht des unkrystallisirbar gewordenen Zuckers existirt. Diese Resultate können leicht erhalten werden. Man braucht nur von zwei gleichen Quantitäten frischer, gewaschener Hefe, die eine in einem gewogenen Schälchen zu trocknen und ihr Gewicht bei 100° genau zu bestimmen. Dieses Gewicht wird in allen Fällen unter dem der andern Portion sein, die gleichfalls bei 100° getrocknet wird, und welche bei Gegenwart von über-

schüssigem Zucker ihre Wirkung verloren hat. Die Differenz der Gewichte ist veränderlich, aber immer sehr bemerklich. Es ist ausserdem zu beachten, dass erhebliche Verluste bei der Portion der Hefe stattfinden, welche das grössere Gewicht hat. Dieses auffallende und unerwartete Resultat giebt Aufschluss über eine Thatsache, welche mich beim Beginn dieser Untersuchung sehr interessirt hat. Wenn die Hefe sich in reinem Zuckerwasser erschöpft, so nimmt man an, dass ihr sämmtlicher Stickstoff in ein Ammoniaksalz übergeht. In Wirklichkeit ist aber die Menge des während der Gährung entstehenden Ammoniaks ausserordentlich gering und bleibt weit hinter der zurück, welche der Verringerung des Stickstoffgehalts der Hefe entsprechen würde. Der Verlust an Stickstoff bei der Hefe ist nur scheinbar, und wird hauptsächlich durch die Vergrösserung ihres Gewichts in Folge der Aufnahme von Zucker, eines stickstofffreien Körpers, veranlasst. Die Schlüsse hieraus ergeben sich leicht.

Die Spaltung des Zuckers in Alkohol und in Kohlensäure hängt zusammen mit einer Lebensthätigkeit, einer Organisation von Kügelchen, an welchen der Zucker directen Antheil nimmt, indem er einen Theil der Elemente der Substanz dieser Kügelchen liefert.

Schlüsslich erwähne ich noch einer Gährung der Weinsäure, welche sehr gut mit der gewöhnlichen rechten Weinsäure, dagegen sehr schlecht oder gar nicht mit der linken Weinsäure hervorgebracht werden kann.

Wenn man daher die Traubensäure, welche eine Verbindung der rechten und linken Weinsäure zu gleichen Theilen ist, auf gleiche Weise der Gährung unterwirft, so spaltet sie sich in rechte Weinsäure, welche gährt und in linke, welche unversehrt bleibt, so dass ich kein besseres Mittel zur Isolirung der linken Weinsäure kenne, als die Gährung der Traubensäure. Ich füge hinzu, dass die Natur der Produkte der Weinsäuregährung verglichen mit der der neuen Säuren, welche ich bei der Gährung des gewöhnlichen Zuckers gefunden habe, und in Verbindung mit merkwürdigen Beziehungen, zwischen der Krystallform

des Candiszuckers und der rechten Weinsäure mir wahrscheinlich macht, dass der Candiszucker dieselbe Molecularconstitution wie die rechte Weinsäure habe.

LXXVII.

Bernsteinsäure als Produkt der alkoholischen Gährung.

In einem Briefe an Dumas theilt Pasteur (*Compt. rend.* 1858. *t. XLVI*, (*No.* 4.) *p.* 179.) über die alkoholische Gährung folgende weitere Beobachtungen mit.

Bei einem Versuche über die Gährung habe ich gefunden, dass die Bernsteinsäure eine der Säuren ist, welche immer bei der alkoholischen Gährung auftreten, d. h. dass es keine alkoholische Gährung giebt, bei der sich nicht auf Kosten des Zuckers Bernsteinsäure bildet; ihre Menge beträgt wenigstens $^1/_2$ p. C. vom gährungsfähigen Zucker.

Es ist nichts leichter als dies zu beweisen, wenn man nur mit einigen Grammen der gährungsfähigen Substanz arbeitet. Verdampft man z. B. die vergohrene Flüssigkeit, neutralisirt dieselbe, fällt durch ein Silbersalz, zersetzt darauf das bernsteinsaure Silberoxyd nach dem Auswaschen mit Schwefelwasserstoff, so erhält man nach dem Verdampfen Krystalle von Bernsteinsäure. Oder noch einfacher, man behandelt den eingedampften Auszug der vergohrenen Flüssigkeit wiederholt mit Aether, beim Verdunsten desselben scheiden sich dann nach und nach Krystalle von Bernsteinsäure aus. Wenn keine Krystallisation eintritt, d. h. wenn die Bernsteinsäure in dem Milchsäure enthaltenden Syrup zurückbleibt, den der Aether beim Verdunsten hinterlässt, so braucht man nur die beiden Säuren mit Kalk zu sättigen. Der bernsteinsaure Kalk ist unlöslich in schwachem Alkohol und ist dadurch leicht von dem milchsauren Kalk zu trennen.

Wenn die Therapie eine Anwendung dieser Säuren finden sollte, so würde es nicht schwer sein, dieselbe

aus den gesammelten Destillationsrückständen von gegohrenen Flüssigkeiten zu gewinnen.

Wenn endlich die Bernsteinsäure, wie aus Vorhergehendem folgt, ein normales, nothwendiges Produkt der alkoholischen Gährung ist, so muss sie in allen Flüssigkeiten, die gegohren haben, z. B. im Wein, aufgefunden werden können. Und in der That wurde in einem Weine vom Juragebirge durch Verdampfen eines Liters von demselben, Aufnahme des Rückstandes in Aether und Verdampfen des Auszuges nach 24 Stunden die Abscheidung einer sehr merklichen Menge von krystallisirter Bernsteinsäure aus dem Milchsäure enthaltenden Syrup beobachtet.

LXXVIII.
Ueber die Gährung der Weinsäure.

Von

L. Pasteur.

(Compt. rend. 1858. t. XLVI. (No. 13.) p. 615.)

I. Theil. Man weiss seit langer Zeit, durch zufällige Erfahrung, dass der rohe weinsaure Kalk, der noch mit organischen Körpern gemengt ist, unter Wasser sich selbst überlassen, in Gährung übergehen kann. Nöllner hat die Produkte dieser Gährung untersucht und darunter, wie er glaubte, eine neue Säure gefunden, deren Zusammensetzung Nicklès genau angegeben, und die sich nach den Untersuchungen von Dumas, Malaguti und Leblanc über die Cyanwasserstoff-Aether als identisch mit der Metacetonsäure herausgestellt hat, welche Gottlieb durch Einwirkung von Kali auf Zucker erhielt.

Ich werde mich in Gegenwärtigem nicht mit den Substanzen beschäftigen, welche bei der Gährung der Weinsäure entstehen, und will nur angeben, dass meine Versuche sich auf das weinsaure Ammoniak, und nicht auf den weinsauren Kalk beziehen. Diese Verschiedenheit der

Basis hat auch Verschiedenheit der Produkte und merkwürdige Eigenthümlichkeiten veranlasst.

Reines weinsaures Ammoniak wird in destillirtem Wasser gelöst und eine in Wasser lösliche stickstoffhaltige Albumin-Substanz hinzugefügt, ein Pflanzensaft, irgend eine thierische Flüssigkeit, oder der lösliche Theil gewöhnlicher Bierhefe.

Die Weinsäurelösung braucht nur 2—3 Tausendtheile von diesem Körper zu erhalten. Die vollkommen klare Flüssigkeit wird in einer bis zum Halse damit angefüllten Flasche sehr warm gestellt. Wenn sie bis auf ohngefähr 30° abgekühlt ist, setzt man einige C. C. der trüben Flüssigkeit zu, welche von einer seit einigen Tagen gut in Gang befindlichen Weinsäuregährung herrührt, die auf gewöhnliche Weise eingeleitet worden ist. Die Menge der festen Substanz, welche man auf diese Weise in die Flüssigkeit bringt, ist unwägbar und dennoch hat sie einen sehr grossen Einfluss. Wenn die Temperatur, die Neutralität oder schwach alkalische Reaction der Flüssigkeit gut beobachtet worden sind, so trübt sie sich nach einigen Stunden und die Gährung zeigt sich am folgenden Tage durch eintretende Gasentwicklung.

Die Flüssigkeit wird nach und nach trüber, ebenso wird die Gasentwicklung stärker und es bildet sich allmählich ein Niederschlag am Boden des Gefässes, der im Vergleich zum Gewichte des weinsauren Ammoniaks ausserordentlich gering ist. Wie bei allen Gährungen nimmt die Gasentwicklung ab, nachdem sie ein Maximum erreicht hat. Es ist sehr leicht, durch die optische Prüfung der Flüssigkeit die allmähliche Umbildung der Weinsäure in inactive Produkte, welche ohne Wirkung auf das polarisirte Licht sind, zu verfolgen. Die Substanz, welche sich während der Gährung absetzt, erscheint unter dem Mikroskop bestehend aus sehr kleinen Granulationen, die zu Haufen und unregelmässigen Lappen zusammengehäuft und wie durch eine klebende Substanz verbunden sind. Eine aufmerksamere Prüfung zeigt aber, dass diese Vereinigung von Körnchen wahrscheinlich von einer Verfilzung *kleiner Fäden* herrührt, die durch eine perlenschnurartige

Aneinanderreihung von Körnern entstehen. Der Durchmesser der kleinen Körner oder Kugeln ist augenscheinlich derselbe, wie der der Milchsäure-Hefe und das allgemeine Ansehen beider Produkte unter dem Mikroskop zeigt grosse Aehnlichkeiten. Das hier besprochene Produkt ruft, nachdem es mit sehr viel Wasser gewaschen worden ist, in einer reinen wässerigen Auflösung von weinsaurem Ammoniak die Gährung hervor. Nach einigen Stunden kann man nachweisen, dass umgebildetes Tartrat vorhanden ist, d. h. dass die Gährung beinahe unmittelbar eintritt.

II. Theil. Bekanntlich besteht die Traubensäure aus der Verbindung eines Molecüls rechter Weinsäure, d. i. der gewöhnlichen Weinsäure, mit einem Molecül linker Weinsäure, welche von der rechten nur dadurch verschieden ist, dass sich ihre Formen nicht decken, obwohl dieselben identisch sind, sowie durch das Drehungsvermögen, welches die erste nach Rechts, die zweite gleich stark nach Links besitzt. In den chemischen Eigenschaften stimmen beide Säuren bekanntlich so überein, dass es unmöglich ist, sie zu unterscheiden, wenn man sie nicht zusammenbringt mit Substanzen, welche auf das polarisirte Licht wirken, denn dann unterscheiden sie sich wesentlich.

Es war daher von sehr grossem Interesse zu untersuchen, ob die Traubensäure dieselbe Gährung wie die rechte Weinsäure erleide, oder mit anderen Worten, ob die Hefe, deren Erzeugung ich weiter oben beschrieben habe, die linke Weinsäure ebenso leicht und auf dieselbe Weise umbilde, wie die rechte Weinsäure. Das traubensaure Ammoniak ging unter denselben Umständen wie das rechte weinsaure Ammoniak in Gährung über, und zwar ebenso leicht wie dieses, mit denselben Erscheinungen und unter Bildung eines Bodensatzes von derselben Hefe. Beobachtet man aber den Gang der Erscheinung, mit Hülfe des Polarisationsapparates, so findet man ein ganz anderes Verhalten. Nachdem die anfangs inactive Flüssigkeit einige Tage gegohren hat, besitzt sie nun ein merkliches Rotationsvermögen nach Links, das sich in dem Maasse vergrössert, als die Gährung fortschreitet, so

dass sie ein Maximum erreicht, die Gährung wird alsdann unterbrochen. Die Flüssigkeit enthält nun keine Spur rechte Weinsäure, sie giebt verdampft und mit dem gleichen Volumen Alkohol gemischt augenblicklich eine reichliche Krystallisation von linkem weinsauren Ammoniak.

LXXIX.

Ueber die Fäulniss bei 35° C. unter dem Gefrierpunkt.

Von

T. L. Phipson.

(Compt. rend. 1857. t. XLV, (No. 25.) p. 1055.)

Man nimmt gewöhnlich an, dass für Verwesung (*Eremacausie*), Gährungen, Fäulniss etc. eine Temperatur von +15 bis +25° die günstigste sei. Diese freiwilligen Veränderungen der organischen Körper können aber, obwohl sie beim Gefrierpunkt nicht stattzufinden scheinen, selbst bei 20° unter dem Nullpunkt, also bei sehr starker Kälte eintreten. Dies hat die letzte Nordpol-Reise des Dr. Kane während der Jahre 1853—1854 und 1855 bewiesen. Es scheint als würde das Fleisch gewisser Thiere, z. B. des Rennthiers, ungeniessbar, wenn es eine kurze Zeit bei —20° der Luft ausgesetzt war, indem es hierbei einer raschen Fäulniss unterliegt. Die Eingebornen in Grönland betrachten Kälte als der Fäulniss sehr günstig und die Esquimaux haben die Gewohnheit, die Eingeweide eines Thieres gleich nach dem Tödten desselben herauszunehmen und das Innere seines Körpers mit Kieselsteinen auszufüllen, um das Fleisch vor Zersetzung zu schützen.

Es scheint als hingen diese Thatsachen einestheils von der Verdichtung der Luft oder ihrem Reichthum an Sauerstoff bei dieser ausserordentlich niederen Temperatur

ab und anderntheils von der Beständigkeit des Ozons bei dieser grossen Kälte.

In der That verdichten sich 100 C. C. Luft von +25° C., mit 20 Volumprocenten Sauerstoff, auf 84,5 C. C. bei —20°. Es folgt daraus, dass die Quantität Sauerstoff, welche zu einer gewissen Zeit bei +25° auf die Oberfläche irgend eines Körpers wirkt und durch 84,5 repräsentirt ist, bei —20° auf dieselbe Oberfläche wirkend durch 100 repräsentirt werden kann. Die Wirkung des Sauerstoffs bei +25° und bei —20° würde daher, auf die Quantität bezogen, in dem Verhältniss 845 : 1000 stehen. Ist dieser Sauerstoff aber im Zustande des Ozons, so ist die letztere Zahl viel zu klein. Nun habe ich früher gezeigt, dass der Sauerstoff, wenn er auf organische Körper reagirt, im Zustande des Ozons ist und dass die erste Phase bei allen freiwilligen Veränderungen organischer Körper an der Luft (*Eremacausie*, Gährung, Fäulniss) darin besteht, dass der Sauerstoff dieser Luft in Ozon umgewandelt wird. Ferner ist bekannt, dass die Wärme (+75° bis +200°) das Ozon zersetzt, die Kälte aber, nach Houzeau's Versuchen günstig auf seine Existenz zu wirken scheint, und es ist demnach nicht zweifelhaft, dass das Ozon bei —20° sehr beständig ist.

LXXX.

Ueber die Synthese des Holzgeistes.

Von

Berthelot.

(Compt. rend. 1857. t. XLV. (No. 22) p. 916.)

Nach meinen früheren Untersuchungen können die Alkohole aus den dem ölbildenden Gase analogen Kohlenwasserstoffen dargestellt werden durch Fixation der Elemente des Wassers:

$$C_4H_4 + 2HO = C_4H_6O_2.$$

Diese Fixation kann auf zwei Arten vor sich gehen: entweder verbindet man die Kohlenwasserstoffe mit Schwefelsäure und zersetzt die Verbindung durch Wasser, oder man vereinigt den Kohlenwasserstoff mit einer Wasserstoffsäure, um zuerst einen Aether zu bilden:

$$C_6H_6 + HBr = C_6H_7Br.$$

Auf diese Weise kann man aus den Kohlenwasserstoffen die folgenden Alkohole erhalten:

Aethylalkohol $C_4 H_6 O_2$,
Propylalkohol $C_6 H_8 O_2$,
Amylalkohol $C_{10}H_{12}O_2$,
Caprylalkohol $C_{16}H_{18}O_2$,
Aethalalkohol $C_{32}H_{34}O_2$,

mit einem Worte den gewöhnlichen Alkohol und alle Alkohole mit höherem Aequivalent.

Ein einziger, der einfachste von Allen, der Methylalkohol oder Holzgeist, kann nicht auf diese Weise erhalten werden. Ich habe seine Synthese mit einem dem ölbildenden Gase nicht analogen Kohlenwasserstoffe, mit dem Sumpfgase versucht.

Diese Synthese stützt sich auf folgende leicht vorauszusehende Reactionen, deren Ausführung aber mit grossen Schwierigkeiten verknüpft ist, in Folge der Gasform der dabei in Anwendung kommenden Körper.

Wenn man Sumpfgas, C_2H_4, mit Chlor behandelt, erhält man unter andern Substitutionsprodukten den *Methylchlorwasserstoffäther*, C_2H_3Cl:

$$C_2H_4 + 2Cl = C_2H_3Cl + HCl.$$

Dieser Aether fixirt, bei zweckmässiger Zersetzung, die Elemente von Wasser, unter Abgabe von Chlorwasserstoffsäure und wandelt sich in Holzgeist um:

$$C_2H_3Cl + 2HO - HCl = C_2H_4O_2.$$

1) Verschiedene Chemiker haben bei der Reaction von Chlor auf Sumpfgas die Bildung eines chlorhaltigen gasförmigen Körpers beobachtet, dieses Gas wurde aber nie näher untersucht. Mehrere Autoren hielten es mit Methylchlorwasserstoffäther gleich zusammengesetzt, mit welchem *es nicht* identisch, sondern isomer sei.

Es ist dies dieselbe Verbindung, welche ich zum Ausgangspunkte wählte. Um sie zu erhalten, mischte ich in Literflaschen 40 Liter Chlor mit 40 Liter Sumpfgas, das durch Schwefelsäure gereinigt und über Wasser gesammelt worden war. Die gut verschlossenen Flaschen wurden dem unregelmässig zerstreuten Sonnenlichte, z. B. an einer Mauer, ausgesetzt und nach der Entfärbung des Gasgemisches über Quecksilber geöffnet, um die lösende Wirkung des Wassers zu vermeiden, und einige Stückchen Kali mit ein Paar Tropfen Wasser hineingebracht. Das Gasvolumen reducirt sich dadurch fast auf die Hälfte. Das zurückbleibende Gas enthält Methylchlorwasserstoffäther, welcher durch eine neue Reihe von Manipulationen isolirt werden muss, denn das so bereitete Gas ist durchaus nicht rein. Bei meinen Versuche bildete es nicht mehr als $^1/_3$ des gasförmigen Rückstandes; der andere Theil ist grösstentheils unverändertes Sumpfgas und oft auch Wasserstoffgas. Der Aether ist schwer rein darzustellen, ich habe ihn auf folgende Weise isolirt.

Auf 8 Liter des Gasgemenges liess ich 250 Grm. krystallisirbarer Essigsäure einwirken, indem ich das Gas allmählich in Literflaschen, welche das Lösungsmittel enthielten, über der Quecksilberwanne eintreten liess.

Nach dem Umschütteln und geschehener Einwirkung liess ich den gasförmigen Rückstand mit Hülfe eines umgekehrten Hebers in die Atmosphäre treten. Die Essigsäure entwickelt, zum Kochen gebracht, den grössten Theil des gelösten Gases, durch Sättigen derselben mit sehr concentrirter Natronlauge kann der Rest gewonnen werden.

Man sammelt das Gas über Quecksilber und schüttelt es mit einigen Stücken befeuchteten Kalis, um die Essigsäuredämpfe zu entfernen.

Es bleibt endlich ein Gas von ganz besonderem Geruch zurück, das mit charakteristischer grüner Flamme unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure verbrennt, und löslich ist in $^1/_4$ seines Volumens Wasser, $^1/_{35}$ absoluten Alkohol oder $^1/_{40}$ krystallisirbarer Essigsäure, bei -30^0 flüssig wird etc., mit einem Worte dieselben Eigenschaften wie der Methylchlorwasserstoffäther zeigt. Es hat auch

dieselbe Zusammensetzung wie dieser, denn 1 Vol. Gas, im Eudiometer verbrannt, gab 1 Vol. Kohlensäure, unter Absorption von $1^1/_2$ Vol. Sauerstoffgas:

$$C_2H_3Cl + O_6 = C_2O_4 + 2HO + HCl.$$

Das Quecksilber wurde nicht merklich während der Verbrennung angegriffen.

2) Die Identität dieses chlorhaltigen Derivats vom Sumpfgase mit dem Methylchlorwasserstoffäther war mithin durch die Analyse, so wie durch seine physikalischen Eigenschaft nachgewiesen, es blieb nun noch übrig die Umbildung dieses Körpers in Holzgeist auszuführen. Ich habe dieselbe ausgeführt an dem mittelst Essigsäure isolirten Gase, sowie an dem rohen, durch kein Lösungsmittel verändertem Gasgemenge.

Es gelingt auf dreierlei Weise den Methylchlorwasserstoffäther in Holzgeist umzuwandeln:

a) Der in Essigsäure gelöste Aether wandelt sich beim Erhitzen auf 200° mit essigsaurem Natron in Methylessigsäureäther um. Dies Verfahren ist aber nur anwendbar bei grösseren Mengen von Substanz.

b) Durch Erhitzen des Methylchlorwasserstoffäthers mit wässriger Kalilösung während einer Woche auf 100° wird Holzgeist regenerirt:

$$C_2H_3Cl + KO + HO = C_2H_4O_2 + KCl.$$

Mit 2 Liter Gas konnte ich 2 Grm. Holzgeist erhalten; eine beträchtliche Menge des regenerirten Holzgeistes geht aber während der Operation verloren in Folge seiner Flüchtigkeit und der grossen Oberfläche, welche die Gefässe haben müssen, um die gasförmigen Körper zu fassen. Es ist vorzuziehen, den Holzgeist in eine nicht flüchtige Verbindung umzuwandeln, die durch Verdampfen ihrer Lösung isolirt werden kann und charakteristische Eigenschaften besitzt.

c) Zu diesem Zwecke liess ich bei 100° auf den Methylchlorwasserstoffäther ein Gemenge von concentrirter Schwefelsäure mit schwefelsaurem Silberoxyd oder Quecksilberoxyd einwirken. Es bildete sich Methylschwefelsäure. Die gleichzeitige Anwendung von Schwefelsäure und Sil-

bersalz scheint nothwendig, da jedes Reagens für sich angewendet ohne merkliche Einwirkung bei 100° ist.

Man erhält so krystallisirten methylschwefelsauren Baryt. Aus diesem Salze ist es leicht Holzgeist, Methylbenzoësäureäther oder Methyloxalsäureäther darzustellen, welch letzterer durch seine Krystallisation charakterisirt ist.

Ich habe diese Versuche ausgeführt mit dem aus Sumpfgas dargestellten Methylchlorwasserstoffäther und die soeben erwähnten charakteristischen Verbindungen erhalten.

Demnach kann das Sumpfgas, C_2H_4, umgewandelt werden in Methylalkohol, $C_2H_4O_2$; eben so wie das ölbildende Gas, C_4H_4, in gewöhnlichen Alkohol, das Propylen in Propylalkohol etc. verwandelt werden kann. Die zuletzt erwähnten Alkohole entstehen aus den Kohlenwasserstoffen durch Wasseraufnahme, der Methylalkohol aus dem Sumpfgase durch Aufnahme von Sauerstoff nach einem Verfahren analog dem, durch welches der Allylalkohol, $C_6H_6O_2$, und seine Aether aus dem Propylen, C_6H_6, entstehen. Ich füge hinzu, dass ich das Sumpfgas aus seinen Elementen C und H gebildet habe. Der Methylalkohol kann demnach eben so wie der Aethyl-, Propyl-, Amylalkohol etc. mittelst der Kohlenwasserstoffe dargestellt werden, deren Synthese mir gelungen ist.

LXXXI.
Ueber den Aldehyd

sind von Ad. Lieben (*Compt. rend.* 1858. *t. XLVI.* (*No.* 13) *p.* 662) in Würtz' Laboratorium nachfolgende Versuche gemacht worden.

Es wurde in reinen Aldehyd, der mit einer Kältemischung umgeben war, ein Strom von vollkommen getrocknetem Chlorwasserstoffgas geleitet, wobei Absorption und Vergrösserung des Volumens stattfand, während sich gleichzeitig die Flüssigkeit in zwei vollkommen farblose Schichten trennte. Nach Beendigung der Einwirkung

wurden die Schichten sogleich von einander getrennt, weil sie in einer geschlossenen Röhre in gegenseitiger Berührung auf einander reagiren und sich theilweise zersetzen.

Die untere Schicht macht fast $^1/_3$ vom Volumen der darüber liegenden aus, sie besteht aus mit Chlorwasserstoff gesättigtem Wasser, das immer eine kleine Quantität einer leichteren Flüssigkeit enthält, wodurch sie trübe erscheint und sich nach einiger Zeit bräunt. Da der Aldehyd sowohl als das Chlorwasserstoffgas wasserfrei waren, so kann das Wasser nur von einer Zersetzung des Aldehyds durch die reducirende Wirkung der Chlorwasserstoffsäure herrühren.

Die obere Schicht besteht aus einer vollkommen farblosen und klaren Flüssigkeit. Nach mehrmaligen Destillationen über Chlorcalcium erhielt man daraus ein Produkt, das zwischen 116 und 117° siedet und folgende Zusammensetzung hatte:

	Gefunden.		Berechnet.
Kohlenstoff	33,41	33,46	33,57
Wasserstoff	5,81	5,77	5,59
Chlor	—	49,12	49,65

Dies entspricht der Formel:

$$C_8H_8Cl_2O_2.$$

Die Dampfdichte dieser Substanz berechnet sich, auf 4 Vol. bezogen, zu 4,94; gefunden wurde bei 173° 5,08.

Der Geruch dieses Körpers erinnert gleichzeitig an den des Aldehyds und des Chlorwasserstoffs; der Körper reagirt nicht sogleich auf Lakmuspapier, die betupfte Stelle röthet sich aber an der Luft sehr schnell. Seine Dichte ist bei 12,6° gleich 1,1376. Der Verf. schlägt für denselben den Namen *Aethylydenoxychlorür* vor, indem er für die im Aldehyd oder in irgend einem seiner Derivate enthaltene Gruppe, C_4H_4, den Namen *Aethylyden* annimmt, um an die Isomerie mit den Aethylen zu erinnern.

Die Entstehung ist durch folgende Gleichung zu erklären:

$$2C_4H_4O_2 + 2HCl = \begin{Bmatrix} C_4H_4Cl \\ C_4H_4Cl \end{Bmatrix} O_2 + 2HO.$$

Das Aethylydenoxychlorür mischt sich nicht mit Wasser, es bildet anfangs ein Oel, welches auf den Boden des Gefässes sinkt. Wenn man es aber schwach erwärmt, so zersetzt es sich, das Oel verschwindet vollständig ohne Färbung der Flüssigkeit, während sich Chlorwasserstoffsäure und Aldehyd gebildet haben.

Der Verf. hat versucht, mittelst Phosphorchlorid den noch in dem Körper enthaltenen Sauerstoff durch Chlor zu ersetzen. Es äussert dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung auf den neuen Körper, erhitzt man dagegen beide Substanzen im Wasserbade während mehreren Stunden in einer verschlossenen Röhre, so tritt vollkommene Lösung ein. Es konnten jedoch bis jetzt die neben Phosphoroxychlorür entstehenden Produkte nicht getrennt werden.

Man ersieht aus der Constitution des Aethylydenoxychlorürs, dass es sich unmittelbar an den Aldehyd anschliesst, von dem es derivirt und welcher durch Zersetzung mittelst Wasser aus demselben regenerirt wird. Noch ist zu bemerken, dass dieses Produkt isomer mit dem Chloräther al ist, welches d'Arcet (s. dies. Journ. XIII, 439) durch Einwirkung von Chlor auf rohes ölbildendes Gas erhalten hat.

LXXXII.
Ueber die Existenz der Glycose im thierischen Organismus.

Von
Poiseuille und **J. Lefort.**

(Compt. rend. t. 1858. XVLI. (No. 12.) p. 565.)

Wir haben die Glycose ausser in der Leber auch in allen andern Organen der Wirbelthiere gesucht.

Fische. Von vierzig Fischen aus dem Meere und aus süssem Wasser ergaben die einen in der Leber einen Gehalt von 0,484 bis 1,5 Grm. Glycose in 100 Grm. Die Gedärme, die Milz, die Milch, die Eier und das Muskel-

fleisch enthielten keine Glycose; bei den andern war gar kein Zucker vorhanden.

Frösche. Die Lebern dieser Reptilien gaben 0,315—0,632 Grm. Zucker; die Eingeweide und das Muskelfleisch Null.

Vögel. Dieselben Resultate wie bei den Fischen; niemals Zucker in den Eingeweiden, die Lebern enthielten 2,164 p. C. Zucker.

Säugethiere. Eine Leber vom Hasen Null; vom Reh 1,092 Grm.; von 3 Kaninchen 1—1,163 Grm.; von 3 Katzen 0,807—2,305 Grm.; von 3 Murmelthieren im Winterschlafe 0,624 Grm.; in den übrigen Eingeweiden und dem Muskelfleisch war kein Zucker vorhanden.

Die meisten dieser Thiere, so wie auch die der oben erwähnten Classen, befanden sich nicht unter bestimmten physiologischen Verhältnissen.

Der Zucker zersetzt sich, wie wir gefunden haben, in den Auszügen der Organe und im Innern der Gewebe, da aber die Lebern von frisch getödteten Thieren uns stets Glycose gaben, so glauben wir, dass in solchen Lebern, in denen wir keine Glycose fanden, diese sich durch die Zeit zersetzt hatte. Zur Aufklärung der Frage, ob die Glycose in dem Organismus fertig gebildet durch das Muskelfleisch eingeführt wird, oder ob sie, wie bei den Herbivoren, durch Umbildung eines Theils der stärkemehlhaltigen Nahrungsmittel in Zucker entsteht, machten wir nachfolgende Versuche, vor deren Beschreibung wir erwähnen, dass wir öfters Zucker in dem Muskelfleische des Pferdes, wovon sich unsere Hunde nähren, fanden, so wie auch in dem Fleische des Hammels, des Kalbes, des Ochsen und des Schweines, obwohl nur in sehr geringer Menge: einige Milligrammen in 100 Grm. Fleisch.

A. *Hund, seit* 60 *Stunden nicht gefüttert.* Gewicht 33 Kilogrm., während $1^1/_2$ Monate mit Pferdefleisch ernährt (täglich 3—4 Kilogrm. rohes Fleisch); Leber 1,487 Grm. Glycose; Lymphe aus dem *ductus thoracicus* 0,141 Grm.; Blut der Lebervenen 0,821 Grm.; Blut aus der Pfortader in den anastomotischen Bögen gesammelt, aus der *vena mesenterica* 0; Blut der *Carotis* 0; Blut der *vena cavia inferior*, nahe dem Becken 0; Dünndarm (471 Grm.) 0; Mesenterial-

ganglien 0; rechte Herzkammer 0; linke Kammer 0; Lunge 0; Milz 0; Nieren 0; Gehirn 0; Urin 0; Muskelfleisch 0.

Keine dieser Flüssigkeiten enthielt Dextrin; dasselbe gilt von den Organen, mit Ausnahme der Lebern, deren Abkochung eine schwach röthliche Färbung mit Jodwasser gab und der Muskeln, deren Abkochung eine sehr dunkle Färbung giebt. Wir sehen, dass die Leber allein Zucker enthält, und dass das Blut der Pfortader, entgegen den Beobachtungen der Gegner einer thierischen Zuckerbildung, frei davon ist. Ohne Zweifel enthält dieses Blut, in Folge der Ernährung, die zur Bildung von Glycose geeigneten Elemente, allein nur die Leber kann diese Umbildung bewirken.

Wir erinnern unter andern, dass die Lymphe des *ductus thoracicus* Zucker enthält, man muss sich fragen, wo derselbe herkomme, ob von den Gedärmen oder von der Leber. Wenn die Glycose durch die Zweige der Lymphgefässe und die Darmzotten absorbirt würde, so müsste man sie nothwendig in den Darmwänden wiederfinden, was aber nicht der Fall ist. Der Zucker kommt daher von den zahlreichen Lymphgefässen, welche von der Leber in den *ductus thoracicus* führen.

Zwei andere Versuche mit starken Hunden, welche 36 und 24 Stunden gehungert hatten, ergaben uns dieselben Resultate.

B. *Pferd in voller Verdauung.* Es hatte soeben 10 Liter Hafer gefressen und an den beiden vorhergehenden Tagen so wie am Tage seiner Tödtung noch 10 Liter Hafer zu verschiedenen Zeiten. Leber 2,292 Grm.; Lebervenen 1,128 Grm.; Chylus 0,222 Grm.; Lymphe aus dem Kopf und dem Halse 0,412; Blut der Carotis 0,069; Blut der *vena jugularis* über der Unterbindung 0,050; Pfortaderblut über der Unterbindung 0,065; Blut der *vena cava inferior* über der Unterbindung 0,057; Schleim vom Dünndarm, Spuren; Dünndarm, Spuren; Muskelfleisch vom Herzen, Spuren; Muskelfleisch des Bewegungssystems, Spuren; Pankreas zweifelhaft; Mesenterialganglien 0; Milz, Nieren, Gehirn, Lungen, Urin 0; Gelenkschmiere aus dem Knie 0,142 Grm.

Ein anderer Versuch mit einem Hunde von 39 Kilogrm, in Verdauung, gab ganz analoge Resultate. Wir konnten dabei die Glycose nicht allein in der Leber, den Lebervenen und dem Chylus, wie oben, nachweisen, sondern noch in dem arteriellen Blut, der Lymphe, dem Pfortaderblut, dem Blut der *vena cava inferior* und *superior*; in den Dünndarmwänden und im Muskelfleisch.

Aus diesen Thatsachen ergiebt sich nun, dass bei den Fischen, den Reptilien, den Vögeln und den Säugethieren unmittelbar nach dem Tode immer grosse Mengen von Glycose in der Leber gefunden werden; sowie dass die Gegenwart derselben in andern Theilen des Organismus zufällig und temporär ist und nur von speciellen physiologischen Umständen herrührt, durch welche in diesen Organen eine grössere Produktion von Zucker hervorgerufen wird. Sie zeigen aber noch ferner, dass bei den Wirbelthieren unter allen Organen die Leber allein Zucker bildet.

LXXXIII.
Ueber die oxydirenden Eigenschaften des übermangansauren Kalis.

Von
L. Péan de Saint-Gilles.

I. Theil. Bestimmung mehrerer Mineralsäuren.

(Compt. rend. 1858. t. XLVI. (N. 13.) p. 624.)

Beim Studium der Reactionen des übermangansauren Kalis habe ich gefunden, dass, um sie vollständig zu machen, häufig zwei Bedingungen erforderlich sind.

1) Das übermangansaure Salz muss im Ueberschuss zugesetzt werden,

2) die Flüssigkeiten müssen, je nach den Umständen, alkalisch oder sauer sein.

So habe ich in der Kälte vollständig und fast augenblicklich: die unterschwefligsauren, schwefligsauren Salze und die Schwefelmetalle in Sulphate; freies Jod und die Jodüre in jodsaure Salze; die salpetrigsauren in salpeter-

saure, die arsenigsauren in arseniksaure Salze verwandeln können. Die Bestimmung dieser verschiedenen Verbindungen wird sehr leicht mittelst des Margueritte'schen Verfahrens unter Anwendung folgender zwei Lösungen:

1) Eine titrirte Flüssigkeit, welche auf 2 Liter Wasser ungefähr 25 Grm. krystallisirtes übermangansaures Kali enthält. Diese Flüssigkeit hielt sich bei Abschluss der Sonnenstrahlen mehrere Monate unverändert.

2) Eine Lösung, welche auf 1 Liter Wasser 100 Grm. krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul und 100 C. C. salpetersäurefreie Schwefelsäure enthält. Die überschüssige Säure verhindert die Oxydation des Eisenvitriols an der Luft. Man titrirt die Flüssigkeit von Zeit zu Zeit mit dem übermangansauren Salze.

Die Ausführung der Methode geschieht auf folgende Weise. Der zu untersuchenden Flüssigkeit setzt man, je nach dem einzelnen Fall, ein kohlensaures Alkali oder eine Säure zu, und darauf so viel Chamäleonlösung, bis die Flüssigkeit, welche über dem Niederschlag von Manganoxyd steht, der sich gewöhnlich bildet, intensiv roth wird. Ist die Flüssigkeit alkalisch, so macht man sie nun sauer, versetzt sie mit einem bekannten Volumen der Eisenlösung und titrirt mit Chamäleonlösung zurück, bis die Flüssigkeit rosa gefärbt ist. Zieht man von der gebrauchten Gesammtmenge der Chamäleonlösung die zur Entfärbung der Eisenlösung nöthige ab, so ist der Rest das gesuchte Resultat.

Bestimmung der schwefligen und unterschwefligen Säure nach dieser Methode. Die Salze dieser Säuren reagiren bei Gegenwart überschüssiger Säure unvollständig auf das übermangansaure Kali. Es entsteht hierbei ein Gemisch von Schwefelsäure und Unterschwefelsäure, nahe im Verhältniss wie 4 : 1. Wenn man die unterschwefligsauren Salze oxydirt, kann der Niederschlag von Schwefel vermieden werden, wenn das neutrale Salz in die angesäuerte Manganlösung gegossen wird. In alkoholischen Flüssigkeiten sind die Erscheinungen anders: die schwefligsauren Verbindungen absorbiren genau 1 Aeq. und die unterschwefligsauren 4 Aeq. Sauerstoff und bilden sich in Sulfate um. Die Bestimmung geschieht ebenso und ist sehr genau.

Unterschwefelsäure. Das im Handel vorkommende Baryt- und Natronsalz dieser Säure enthält gewöhnlich Spuren von schwefligsaurem oder unterschwefligsaurem Salze, welche das Mangansalz entfärben. Wenn man zu ihren Lösungen überschüssiges Reagens setzt, so liefern die neuen Krystalle, welche sich aus der Flüssigkeit abscheiden reine Unterschwefelsäure, welche, auch wenn sie mit Alkali übersättigt worden ist, nicht auf Chamäleon reagirt.

Schwefelwasserstoff. In Gegenwart eines kohlensauren Alkalis absorbiren die löslichen und die meisten unlöslichen Schwefelmetalle 4 Aeq. Sauerstoff und wandeln sich in Sulfate um. Ich habe jedoch bemerkt, dass sich öfters eine sehr kleine Menge Schwefel der Oxydation entzieht, indem sich etwas Schwefelmangan bildet und mit den Oxyden niederfällt; in diesem Falle ist die durch die Eisenlösung entfärbte Flüssigkeit etwas milchig, was immer eine unvollständige Oxydation anzeigt.

Unterphosphorige Säure. Diese Säure bildet ein Barytsalz, das sich in seiner Wirkung auf das Mangansalz den unterschwefligsauren Verbindungen nähert. Wenn man dieses Barytsalz mit Schwefelsäure zersetzt, so absorbirt die freigewordene Säure nicht genug Sauerstoff um Phosphorsäure zu bilden. Die Resultate, welche ich erhielt, entsprechen fast dem Verhältniss P_3O_{14}, was zwischen der phosphatischen Säure, P_3O_{13}, und der Phosphorsäure, P_3O_{15}, steht. Ich erwähne hier, dass die phosphatische Säure auf das Mangansalz reagirt.

Jod und Jodwasserstoff. Das übermangansaure Salz giebt an das Jod 5 Aeq. und an die Jodüre 6 Aeq. Sauerstoff ab und erzeugt Jodsäure, JO_5,HO, welche ohne Wirkung auf das saure Eisensalz ist. Man kann mit sauren Flüssigkeiten arbeiten, die Oxydation geht aber schneller in alkalischen vor sich, und man braucht in diesem Falle die Gegenwart von Chlorüren und Bromüren nicht zu berücksichtigen, weil diese nicht reagiren. Die Bestimmung geschieht sehr leicht und ich habe sie zur Prüfung von käuflichem Jodkalium benutzt, das öfters 2—3 p. C. jodsaures Kali enthält.

Cyanwasserstoffsäure. Die freie Säure entfärbt das über-

mangansaure Salz nicht, wenn man sie aber mit einem Alkali übersättigt, so absorbirt sie mehr oder weniger Sauerstoff, je nach dem Grade der alkalischen Beschaffenheit der Flüssigkeit; diese Menge scheint immer zwischen 2 Aeq. (ein Verhältniss, das der Cyansäure entspricht) und 4 Aeq. zu liegen. Ich werde mich mit dieser Reaction noch weiter beschäftigen.

Schwefelcyanwasserstoffsäure. Das Schwefelcyankalium, $KCyS_2$, oxydirt sich auf eine bestimmtere Weise als die Cyanüre. Nach übereinstimmenden Versuchen absorbirt diese Verbindung 8 Aeq. Sauerstoff in alkalischer Flüssigkeit und nur 6 Aeq. in sauren Lösungen. Diese Differenz kann vorausgesehen werden, weil die Cyanüre in Gegenwart von Säuren nicht reagiren:

$$KCyS_2 + 2(KO) + O_8 = KO, CyO + 2(KO, SO_3),$$
$$KCyS_2 + 2(HO) + O_6 = HCy + 2(SO_3, HO).$$

Salpetrige Säure. Die Bestimmung dieser Säure ist auf folgende Thatsachen gegründet:

1) Man kann Schwefelsäure oder sehr verdünnte Salpetersäure in die Lösung eines salpetrigsauren Salzes giessen, ohne dass ein wahrnehmbarer Verlust von Stickstoffoxyd stattfindet, dies würde nicht der Fall sein, wenn man die Salzlösung in die Säure gösse.

2) Ein Ueberschuss von übermangansaurem Kali wandelt die salpetrige Säure vollständig in Salpetersäure um. Wenn man das Mangansalz tropfenweise zur salpetrigen Säure brächte, würde das Ende der Reaction nicht gut erkennbar sein, weil die Entfärbung gegen die Grenze hin langsamer eintritt.

Die Bestimmung der salpetrigsauren Salze gelingt daher sehr genau in sauren Flüssigkeiten.

Arsenige Säure. Die vorstehenden Beobachtungen macht man auch bei der arsenigen Säure, sie kann mit der grössten Genauigkeit in alkalischen und in sauren Flüssigkeiten bestimmt werden. Die röthliche Färbung, herrührend von der Entstehung eines Mangansalzes, das sich bildet, wenn man das übermangansaure Kali in die arsenige Säure giesst, macht die Anwendung der titrirten Eisenlösung unumgänglich nothwendig.

Titrirung des übermangansauren Kali. Der Gehalt der Manganlösung kann sehr genau durch metallisches Eisen bestimmt werden, diese Methode ist aber etwas langwierig und nicht empfindlich genug. Zu gleichem Zwecke kann man die arsenige Säure, das unterschwefligsaure Natron und das Jod anwenden, ich gebe aber dem oxalsauren Ammoniak den Vorzug. Dieses Salz krystallisirt sehr gut, ist nicht hygroskopisch und und leicht zu reinigen. Hempel hat gezeigt, dass die Oxalsäure das übermangansaure Kali, eben so gut wie die Eisenoxydulsalze, entfärbt, es ist dabei nur nöthig, etwas zu erwärmen und einen gewissen Ueberschuss an Schwefelsäure anzuwenden. Man erhält dann die genauesten Resultate.

Man drückt den Titer der Flüssigkeit gewöhnlich aus, indem man das Volumen angiebt, welches durch 1 Grm. Eisen entfärbt wird. Dieses Verfahren, welches für die Eisenbestimmungen sehr bequem ist, complicirt die Rechnung bei andern Anwendungen des Chamäleons. Es wäre vortheilhafter als Basis für den Titer den Sauerstoff zu nehmen, welchen das übermangansaure Salz an die reducirenden Körper abgiebt. So würde z. B. 350 der Titer einer Flüssigkeit sein, welche 1 Grm. Sauerstoff in 350 C. C. Lösung enthält. Diese Zahl durch 7 dividirt giebt genau den Titer derselben Flüssigkeit in Beziehung auf 1 Grm. Eisen, da bekanntlich 7 Theile Eisen 1 Theil Sauerstoff aufnehmen, wenn das Oxydul in Oxyd übergeht.

In Bezug auf vorstehende Angaben bemerkt Bussy, dass er sich schon seit dem Jahre 1847 des übermangansauren Kalis zur Bestimmung der arsenigen Säure in Lösungen bedient und sein Verfahren im *Journ. de Pharm. et de Chim. t. XXII, p.* 321 beschrieben hat.

II. Theil. Bestimmung organischer Verbindungen.

(Compt. rend. 1858. t. XLVI. (No. 17.) p. 808.)

Dasselbe Verfahren zur Vergleichung der verschiedenen Affinitäten angewendet, welche die organischen Körper zu Sauerstoff zeigen, kann sehr genaue Aufschlüsse

über die Art, wie über das Maas dieser Affinitäten geben. Die Temperatur, die saure oder alkalische Beschaffenheit des Mittels äussern häufig auf diese Reactionen Einfluss und charakterisiren dieselben. Was die numerischen Resultate anlangt, so lassen sie sich durch eine beinahe constante Anzahl von Sauerstoffäquivalenten ausdrücken, welche von jeder organischen Verbindung absorbirt werden.

Die Oxalsäure, abgesehen von den Elementen des Wassers, ist bekanntlich nach der Kohlensäure die höchste Oxydationsstufe, C_2O_3, des Kohlenstoffs. Unmittelbar darunter, dem Verhältniss C_2O_2 entsprechend, stellen sich die Ameisensäure und einige andere noch wenig bekannte Säuren (Tartronsäure von Dessaignes, Oxyglykolsäure von Debus). Diese Produkte entstehen, wie ihre Zusammensetzung beweist, im Allgemeinen bei Reactionen, wo der Sauerstoff unter verschiedenen Formen oxydirend einwirkt und werden aus einer grossen Anzahl von Körpern erhalten, von denen die bemerkenswerthesten die Weinsäure, mehrere andere nicht ohne Zersetzung flüchtige Säuren und viele neutrale Substanzen sind, wie Stärkemehl, Zuckerarten oder Alkohole.

Vor Beschreibung der Oxydation zusammengesetzter Substanzen, werde ich die Reaction des übermangansauren Kalis auf die Oxalsäure und die Ameisensäure besprechen.

Oxalsäure. Nach Hempel reducirt die Oxalsäure, unter Zusatz von Schwefelsäure, das übermangansaure Kali augenblicklich bei 35—40° und verwandelt sich in Wasser und Kohlensäure:

$$C_2HO_4 + O = 2CO_2 + HO.$$

Es ist unnöthig, einen Ueberschuss des Chamäleons anzuwenden, weil die Entfärbung so gut wie bei Eisenoxydulsalzen vor sich geht.

Wenn man die Oxalsäure mit einem kohlensauren Alkali übersättigt, so wird das Chamäleon selbst nicht in der Siedehitze zersetzt.

Ameisensäure. Dieselbe entfärbt bei Gegenwart von Mineralsäuren das Chamäleon selbst in der Wärme nicht; in einer alkalischen Flüssigkeit ist aber die Reaction

augenblicklich und bei gelinder Wärme vollständig. Aller Kohlenstoff wird zu Kohlensäure oxydirt:

$$C_2H_2O_4 + O_2 = 2CO_2 + 2HO.$$

Die Bestimmung der ameisensauren Salze kann daher nach der Methode ausgeführt werden, welche ich für die unterschwefligsauren Salze und die Jodüre vorgeschlagen habe. Nach den angegebenen Thatsachen wird es sogar möglich sein, die Ameisensäure und die Oxalsäure nach einander in derselben Flüssigkeit und mit demselben Reagens zu bestimmen, was sich auch durch den Versuch bestätigt hat.

Obwohl ich mich in Gegenwärtigem nicht mit den stickstoffhaltigen Substanzen beschäftigen werde, will ich doch angeben, dass sich die Cyanwasserstoffsäure hinsichtlich ihrer Reaction auf das übermangansaure Kali wie die Ameisensäure verhält.

Die Oxalsäure und die Ameisensäure sind bis jetzt die einzigen organischen Verbindungen, deren sämmtlichen Kohlenstoff ich *direct* durch Berührung mit dem übermangansauren Kali in Kohlensäure umwandeln konnte. Die anderen in dieser Hinsicht geprüften oxydabeln Körper scheinen unter denselben Umständen eine Art Spaltung zu erleiden und gleichzeitig zwei oder mehrere Oxydationsprodukte, wie Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure etc. zu geben. Die Natur dieser verschiedenen Produkte ist bekanntlich vielfach untersucht worden, in Ermangelung geeigneter Methoden, konnten aber ihre relativen Mengen nicht festgestellt werden. Ich hoffe in dieser Hinsicht nützliche Beobachtungen machen zu können.

Weinsäure. Döbereiner und später Persoz haben gezeigt, dass sich die Weinsäure, bei der Einwirkung des übermangansauren Kalis unter Bildung von Ameisensäure und Kohlensäure zersetzt. Die Weinsäure ist ein sehr sauerstoffreicher Körper, das Verhältniss des Kohlenstoffs zum Sauerstoff ist, abgesehen von den Elementen des Wassers, ausgedrückt durch C_8O_6.

Wenn man das Chamäleon in eine mit Schwefelsäure versetzte Weinsäurelösung giesst bleibt die rothe Farbe in der Kälte, sie verschwindet aber beim Erwärmen auf

60° plötzlich, während sich Kohlensäure entwickelt. Vor Beendigung der Reaction scheidet sich Manganoxyd aus, dessen Gegenwart die Anwendung von titrirtem schwefelsauren Eisenoxydul nöthig macht. Wenn man den genügenden Ueberschuss des Chamäleons zugefügt hat, so beträgt der absorbirte Sauerstoff immer 6—7 Aeq. Mehr als 50 Versuche unter den verschiedensten Umständen in Bezug auf Temperatur, Concentration und Mengenverhältnisse der reagirenden Substanzen ausgeführt, gaben mir immer Resultate, welche zwischen diesen Grenzen lagen. Es folgt daraus, dass 6 Aeq. dem Minimum der Oxydation der Weinsäure in saurer Lösung entsprechen und es führt dies zu folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_8H_6O_{12}}_{\text{Weinsäure.}} + O_6 = \underbrace{2(C_2H_2O_4)}_{\text{Ameisensäure.}} + 4CO_2 + 2HO.$$

Ich wollte sehen, ob dieser Ausdruck gut mit den Resultaten des Versuchs übereinstimmt und habe deshalb zunächst das Gewicht der gebildeten Kohlensäure bestimmt und es genau dem Gewicht des absorbirten Sauerstoffs entsprechend gefunden. Wenn man durch n Aeq. das Gewicht des absorbirten Sauerstoffs bezeichnet, so würde das Gewicht der Kohlensäure ausgedrückt sein durch $n - 2$ Aeq.

Was die Ameisensäure betrifft, so war es leicht, ihre Gegenwart in dem Gemische selbst, so wie in den Destillationsprodukten desselben zu bestimmen. Ich wandte dazu die eben angegebene Methode an und habe nachweisen können, dass, wenn man die Weinsäurelösung nach einander sauer und alkalisch macht, das übermangansaure Kali allen Kohlenstoff in Kohlensäure durch Aufnahme von 10 Aeq. Sauerstoff überführt, wovon 6—7 Aeq. von der sauern und das Uebrige von der alkalischen Flüssigkeit aufgenommen werden:

$$C_8H_6O_{12} + O_{10} = 8CO_2 + 6HO.$$

Bei weiterer Verfolgung dieser Untersuchungen werde ich zunächst die Reactionen der der Weinsäure in dieser Hinsicht sehr nahe stehenden Säuren, wie der Aepfelsäure, der Citronensäure, Schleimsäure studiren und sodann die der zuckerartigen Substanzen, die unter denselben Um-

ständen oxydabel sind, sowie die der Milchsäure, welche sich von den vorhergehenden Verbindungen durch die Natur und die relativen Mengen der aus ihr entstehenden Oxydationsprodukte unterscheidet. Es scheinen diese Produkte ausser Kohlensäure, Aldehyd und Essigsäure zu sein.

Endlich erwähne ich noch, dass das übermangansaure Kali ohne Wirkung ist auf Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Benzoësäure, Korksäure, Bernsteinsäure, Camphersäure etc.; sowie dass dasselbe sehr leicht und oft schon in der Kälte auf die meisten Brenzprodukte reagirt wie z. B. auf die Pyrogallussäure, Citraconsäure, Itaconsäure, Aceton etc. Die Pyroweinsäure macht hiervon eine Ausnahme, sie oxydirt sich selbst in der Siedhitze nicht.

LXXXIV.

Die voluminometrische Analyse der Milch mittelst übermangansauren Kalis

welche E. Monier kürzlich beschrieben hat (*Compt. rend.* 1858. *t. XLVI.* (*No.* 5.) *p.* 236), und zu welcher er zwei titrirte Flüssigkeiten, eine Caseïn die andere Albumin enthaltend, anwendet, kann auch mit *einer* titrirten Flüssigkeit ausgeführt werden. Der Verf. hat sich nämlich durch neuere Versuche (*Compt. rend.* 1858. *t. XLVI.* (*No.* 8.) *p.* 425) überzeugt, dass gleiche Gewichte von Caseïn und von Albumin gleiche Volumina der Chamäleonlösung reduciren, und dass daher bei Analyse der Milch die anfangs von ihm verwendete titrirte Albuminlösung nicht nöthig ist. Es kann mit der titrirten Caseïnlösung allein eben so gut das Albumin der Milch bestimmt werden, welches sich in der mit Essigsäure coagulirten und abfiltrirten Flüssigkeit findet.

Das Verfahren gründet sich auf folgende Thatsachen:

1) Die mit Wasser verdünnte und angesäuerte Milch entfärbt die Chamäleonlösung nur in Folge ihres Gehalts an Caseïn und Albumin.

2) Die Butter und der Milchzucker äussern keine des*oxydirende* Wirkung.

Bestimmung des Caseïns. Man bestimmt das Volumen V einer Chamäleonlösung, welches durch 10 C. C. einer Flüssigkeit entfärbt wird, die 2 p. C. Caseïn enthält, und tröpfelt dann zu 10 C. C. der mit Wasser verdünnten und angesäuerten Milch so lange von derselben Chamäleonlösung bis bleibende rosa Färbung eintritt. Bezeichnet man das hierzu verbrauchte Volumen der Manganlösung mit V', so stehen V und V' in demselben Verhältniss, wie die Mengen des Caseïns in der titrirten Flüssigkeit und in der zu prüfenden Milch, und es kann für V' durch eine einfache Proportion leicht ein Zahlenwerth gefunden werden.

Bestimmung des Albumins. Man erwärmt 10 C. C. der Milch auf 45—50°, und bringt durch Zusatz eines Tropfens Essigsäure alles Caseïn und alle Butter zum Gerinnen und filtrirt beide ab, wäscht gut aus, säuert das Filtrat, welches das Albumin enthält, an, und bestimmt das Volumen V'' der Chamäleonlösung, welche davon entfärbt wird. V'' und V stehen dann gleichfalls in dem Verhältniss wie die Mengen des Albumins in der Milch und des Caseïns in der titrirten Flüssigkeit, und der Zahlenwerth für V'' wird eben so wie oben gefunden, weil gleiche Mengen von Caseïn und von Albumin ganz gleiche Wirkung auf Chamäleonlösung zeigen, da beide gleichviel reduciren.

Bestimmung der Butter. Man bringt das Coagulum von 10 C. C. Milch auf ein Filter, trocknet dasselbe und bestimmt dann sein Gewicht P. Zieht man davon das Gewicht p des Caseïns ab, wie es oben gefunden wurde, so giebt die Differenz die Menge der Butter.

Gleichzeitig beschreibt der Verf. eine Methode zur Analyse von *Mehlsorten* mittelst der Chamäleonlösung, welche sich auf folgende Thatsachen gründet: 1) Auf die Löslichkeit der Mehlsubstanzen in verdünnter Salzsäure; 2) auf die Zersetzung des Chamäleons durch die stickstoffhaltigen Bestandtheile: Gluten, Fibrin, Caseïn und Albumin und 3) endlich darauf, dass die stickstofffreien Substanzen, wie Dextrin, Glycose etc., keine Wirkung äussern.

Der Verf. bedient sich bei diesen Versuchen eines Probe-Mehls, in welchem ein für allemal der Stickstoffgehalt bestimmt ist, und welches in Flaschen mit einge-

schliffenem Stöpsel vor Feuchtigkeit und Zersetzung geschützt aufbewahrt wird. Von diesem Mehle bringt man 0,3 Grm. in einen Kolben, setzt verdünnte Chlorwasserstoffsäure zu und lässt einige Minuten kochen, ebenso verfährt man zu gleicher Zeit mit 0,3 Grm. des zu untersuchenden Mehls. Darauf bestimmt man die Volumen V und V' der Chamäleonlösung, welche nöthig sind, diesen Flüssigkeiten gleiche rosa Färbung zu ertheilen; da nun die Volumen proportinal den stickstoffhaltigen Substanzen sind, so wird, wenn A den Stickstoff des Probe-Mehls und X den des zu prüfenden Mehls bezeichnet:

$$X = A\frac{V'}{V}.$$

Zur Vermeidung von Irrungen, ist es nöthig, in beiden Versuchen gleiche Mengen der Säure zu nehmen und gleich lange Zeit kochen zu lassen.

Bestimmung der Stärke. Aus dem auf die beschriebene Weise bestimmten Stickstoff ergiebt sich die Menge der stickstoffhaltigen Bestandtheile des Mehls. Man erhält die Menge der stickstofffreien, wie der Stärke, des Dextrins, der Glycose, der Fette etc., wenn man von 100 Th. des getrockneten Mehls das Gewicht der stickstoffhaltigen Bestandtheile abzieht. Die Bestimmung des Stickstoffs im Mehl gelingt auf solche Weise in kurzer Zeit und ohne Anwendung eines Apparats, während die Bestimmung der Stärke mehr Zeit erfordert, weil sie das Austrocknen eines bekannten Gewichts des Mehles nöthig macht.

Eine grosse Menge stickstoffhaltiger, in Wasser oder Säuren löslicher Körper, üben auf das Chamäleon eine mehr oder weniger bemerkbare desoxydirende Wirkung aus. Man könnte desshalb vielleicht durch analoge Methoden, wie die oben beschriebene, diese Körper bestimmen, so etwa den Stickstoff der Cerealien und Leguminosen, deren stickstoffhaltige Substanzen dieselbe Zusammensetzung haben, und löslich in Chlorwasserstoffsäure sind.

Das Legumin reagirt eben so wie das Gluten.

Zu den nicht auf das Chamäleon wirkenden stickstoffhaltigen Substanzen gehören unter Andern die meisten Pflanzenbasen und der Harnstoff.

LXXXV.

Ueber die Bestimmung des Mangans, des Nickels, Kobalts und des Zinks

hat A. Terreil (*Compt. rend.* 1857. *t. XLV.* (*No.* 17) *p.* 652) die nachfolgenden Versuche gemacht, welche zeigen, dass die Fällung der erwähnten Metalle aus alkalischer Lösung durch Schwefelammonium unvollständig ist, wenn Ammoniaksalze zugegen sind.

Die Mangansalze geben bei Gegenwart von Ammoniaksalzen mit Schwefelammonium einen schmutzig weissen bis hellgelben Niederschlag, der um so mehr die erste Farbe hat, je mehr Ammoniaksalze vorhanden sind. Enthält die Flüssigkeit ausserdem noch freies Ammoniak, so ist das gefällte Schwefelmetall schwefelgelb. Alle diese Niederschläge bräunen sich an der Luft und enthalten nicht alles vorhandene Mangan. Die abfiltrirten Flüssigkeiten, welche nicht mehr durch Schwefelammonium gefällt werden, hinterlassen beim Verdampfen und Glühen einen Rückstand von Mangan, der um so beträchtlicher ist, je mehr Ammoniak und Ammoniaksalze vorhanden waren und je schwefelhaltiger das Schwefelammonium ist. Wenn man zu einem Mangansalze so viel Ammoniaksalz zufügt, dass durch freies Ammoniak keine Trübung mehr entsteht, so wird das Mangan nun durch Schwefelammonium nicht gefällt. Es bedarf das Mangansalz ungefähr des 60fachen seines Gewichts an Ammoniaksalz und eines Ueberschusses an Ammoniak, wenn diese Reaction gut eintreten soll.

Die neutralen oder sauren Nickelsalze werden bekanntlich durch Schwefelammonium schwarz gefällt und das Schwefelmetall ist in einem Ueberschusse des Fällungsmittels etwas löslich. Fügt man zu einer mit überschüssigem Ammoniak versetzten Nickellösung 2—3 Tropfen Schwefelammonium, so erhält man einen braunen Niederschlag, der sich augenblicklich wieder auflöst, während die blaue Farbe der Flüssigkeit in eine mahagonibraune übergeht.

Bei weiterem Zusatz von Schwefelammonium entsteht der braune Niederschlag von Neuem und löst sich endlich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels.

Eben so unvollständig ist die Fällung der neutralen oder sauren Salze des Kobalts und des Zinks durch Schwefelammonium bei Gegenwart von Ammoniak und dessen Salzen, wie der durch Verdampfen der filtrirten Flüssigkeit bleibende Glührückstand zeigt. Bei Kobalt ist die filtrirte Flüssigkeit mahagonibraun.

Das Chromoxyd, das sich beim Behandeln eines violetten Chromsalzes mit Ammoniak in der Kälte auflöst, wird nicht durch Schwefelammonium aus dieser Lösung gefällt.

Es ist hier von Metallen die Rede, deren Oxyde in Ammoniak löslich sind, und deren saure Lösungen nicht durch Schwefelwasserstoff gefällt werden.

Nur die Eisenoxydulsalze zeigen die Eigenschaft, durch Schwefelammonium unvollständig gefällt zu werden, nicht, obwohl das Eisenoxydulhydrat sehr löslich in Ammoniak ist und seine saure Lösung nicht durch Schwefelwasserstoff gefällt wird.

Eben so hat sich der Verf. überzeugt, dass auch die Metalle, deren Oxyde gleichfalls in Ammoniak löslich sind, aber deren saure Lösungen von Schwefelwasserstoff gefällt werden, wie Cadmium, Kupfer, Silber etc. unter denselben Umständen nicht die Eigenschaften wie Mangan, Nickel etc. zeigen.

Da nun in neutralen oder sauren Flüssigkeiten, welche keine Ammoniaksalze enthalten, durch Schwefelammonium, das selbst mit Schwefel gesättigt ist, die erwähnten Erscheinungen nicht eintreten, so schlägt der Verf. vor, zur Abscheidung des sämmtlichen Schwefelmetalls die ammoniakalische und schwefelammoniumhaltige Flüssigkeit so lange zu kochen bis sie entfärbt ist und dasselbe im Gemenge mit dem niedergefallenen Schwefel durch Filtration abzuscheiden; oder, noch besser, die Flüssigkeiten zur Trockne zu verdampfen und den Rückstand zu glühen, um den überschüssigen Schwefel und die Ammoniaksalze zu entfernen, das Schwefelmetall bleibt dann als Rückstand.

Will man Mangan, Nickel, Kobalt und Zink in einer Salzlösung genau bestimmen, so ist es nöthig, die Lösung zur Trockne zu verdampfen und alle Ammoniaksalze aus dem Rückstande durch Glühen zu vertreiben.

LXXXVI.

Zur Darstellung des Uranoxydes

hat L. Kessler (*Compt. rend.* 1858. *t. XLVI.* (*No.* 11) *p.* 530) eine Methode angegeben, welche sich auf die grosse Verwandtschaft der Alkali-Bicarbonate zum Uranoxyd und die geringe Affinität des Urans zum Schwefel gründet.

Man löst die Pechblende in Salpetersäure, fügt Wasser hinzu, fällt bei ungefähr 30° mit Schwefelwasserstoff und filtrirt die Schwefelverbindungen von Arsen, Kupfer und Blei ab. In der Flüssigkeit oxydirt man das Eisen wieder, entweder durch Chlor oder durch warme Salpetersäure, setzt Weinsäure hinzu und sättigt durch Ammoniak, wodurch Alles in Lösung bleibt. Bringt man in diese Lösung gut mit Kohlensäure gesättigtes doppeltkohlensaures Natron und leitet nun von Neuem und rasch Schwefelwasserstoff ein, so werden Zink, Eisen, Nickel und Kobalt gefällt, während das Uranoxyd in Lösung bleibt. Man wäscht diese Niederschläge mit einer verdünnten Lösung von mit Kohlensäure gut gesättigtem doppeltkohlensauren Natron, die mit Schwefelwasserstoff versetzt ist. Durch Verdampfen der Flüssigkeit und Glühen erhält man das Uranoxyd.

Es ist möglich, dass das doppeltkohlensaure Ammoniak dieselben Resultate giebt. Man würde dann bei seiner Anwendung in der Analyse durch Glühen, vielleicht unter Zusatz von etwas salpetersaurem Ammoniak, ein von Alkali vollkommen freies Uranoxyd erhalten.

Man hat bei Ausführung dieses Verfahrens Sorge zu tragen, dass während des Einleitens des Schwefelwasserstoffs in die weinsaure Flüssigkeit stets überschüssige

Kohlensäure in der Lösung vorhanden ist, weil diese das Uran vor der Schwefelung schützt, und die Schwefelmetalle hindert, lösliche Sulfosalze zu bilden. Es geschieht dies, indem man das Gas aus einem Apparat entwickelt, in welchem sich neben dem Schwefeleisen Marmor befindet. Schadet die Gegenwart von etwas Alkali im Uranoxyd nichts, so kann man die Weinsäure durch Weinstein ersetzen.

LXXXVII.

Miscellen, chemischen und physikalischen Inhalts.

Von

Prof. **Böttger.**

(Im Auszuge aus d. Jahresber. d. physik. Vereins zu Frankfurt a. M. 1856—57.)

1. Ueber das bei der Elektrolyse des Antimonchlorids an der Kathode sich ausscheidende Metall.

Gore*) beobachtete, dass wenn man unter Mitanwendung einer schwach wirkenden, kleinen Smee'schen Batterie von 1 oder 2 Plattenpaaren, den officinellen *Liquor Stibii chlorati* zerlege, so zwar, dass die positive Elektrode mit einem Stück *Antimon* und die negative Elektrode mit einem entsprechend grossen Stück Kupferblech verbunden werde und beide Metallstücke in der zu zerlegenden Flüssigkeit circa 2—3 Zoll einander gegenüber ständen, sich nach kürzerer oder längerer Zeit auf das Kupferblech metallisches, spiegelglänzendes Antimon ablagere, welches nach einer gewissen erlangten Dicke, aus der der Elektrolyse unterworfenen Flüssigkeit herausgezogen, beim Ritzen oder Reiben mit einer harten Substanz, desgleichen beim sanften Schlagen, *unter Erhitzung und Explosion und unter gleichzeiti-*

*) Dies. Journ. Bd. LXIV, p. 439.

ger Ausstossung eines weissen Dampfes in viele kleinere Stücke zerspringe.

Was die Erklärung dieses sonderbaren Phänomens betrifft, so könnte man auf den ersten Anblick versucht werden, zu glauben, es existire das Antimon in zwei verschiedenen allotropischen Zuständen, und gehe das elektrolytisch gewonnene Metall beim Ritzen oder beim schwachen Erwärmen aus dem einen in den andern Zustand über; dass dem aber nicht so sei, davon werden wir uns bald überzeugen, nachdem ich zuvor erst in der Kürze das von mir befolgte Verfahren der Gewinnung des die erwähnte auffallende Erscheinung zeigenden Antimons werde näher beschrieben haben.

Ein beim Ritzen augenblicklich, unter starker Erhitzung zerplatzendes oder in Stücke zerstäubendes Antimon gewinnt man sehr leicht, wenn man sich zur Zerlegung des officinellen Chlorantimons von 1,350 spec. Gew. einer *schwach und möglichst constant wirkenden Batterie irgend einer Art*, aus circa 2 oder 3 Plattenpaaren bestehend, bedient. Zu meinen Versuchen dienten meist *drei*, 6 Zoll hohe und 4 Zoll weite, mit 5 p. C. Schwefelsäure haltigem Wasser gefüllte *Kupferbecher*, in welche entsprechend grosse, mit Kochsalzlösung gefüllte Thonzellen, zur Aufnahme von nicht amalgamirten Zinkblöcken, gestellt wurden. Das Gefäss, worin die Zersetzung des Chlorantimons vor sich ging, bestand aus einem weiten Becherglase mit parallelen, senkrechten Wänden. Um gleich eine grössere Anzahl von Exemplaren explodirender Metallstücke zu erzielen, verband ich stets 6—8 unter einander verknüpfte, 3—4 Zoll lange, senkrecht und in gleichen Abständen von ungefähr 4 Linien aufgestellte dünne Kupferdrähte mit der negativen Elektrode. Als positive Elektrode fungirte ein entsprechend grosses, ziemlich dickes, an einen starken Kupferdraht angegossenes Stück käuflichen Antimons, welches in einem Abstande von 3 Zoll, innerhalb der Chlorantimonlösung, von jenen Kupferdrähten angebracht war. Alle 24 Stunden wurden die stromerregenden Flüssigkeiten erneuert, die Zinkblöcke abgewaschen, und so meistentheils schon innerhalb 2, höchstens 3 Tagen sämmtliche Ku

drähte mit (einige Linien) dickem, silberglänzenden Antimon überwachsen erhalten. Auf diese Weise bin ich in kurzer Zeit in den Besitz einer grossen Anzahl von zu den mannichfaltigsten Versuchen geeigneten Antimonstücken gekommen. Da die officinelle Chlorantimonlösung, in Folge vorwaltender Salzsäure, sehr stark sauer reagirt und überdies ohne Ausnahme eine *gelbliche* Farbe zeigt, welche Farbe jedoch, sonderbarer Weise, *während der Elektrolyse*, nach Verlauf von ungefähr 24 Stunden, *völlig verschwindet* (nach längerem Hinstellen der Flüssigkeit in einem *offenen* oder *verschlossenen* Gefässe aber, und zwar dem elektrischen Strome entzogen, sich stets wieder erneuert), so vermuthete ich anfangs, dass diese gelbliche Farbe möglicher Weise von einem geringen *Eisengehalte* des Chlorantimons herrühre, und dass vielleicht gerade dieser Eisengehalt des Chlorantimons, bei der Elektrolyse des letzteren, die Veranlassung zur Erzeugung einer Art von Réaumur'scher *Eisen-Antimonlegirung**) gebe, von welcher bekannt ist, dass sie bei mässig starker Friktion an einer scharfkantigen stählernen Feile, unter Ausstossung weisser Dämpfe (herrührend von verbrennendem Antimon) *Funken sprüht*. Es war sehr wohl denkbar, dass, im Falle jene Prämisse gegründet, sich auf elektrolytischem Wege eine in *bestimmten Mischungsverhältnissen* auftretende, und eben deshalb mit den genannten Eigenschaften in einem besonders hohen Grade begabte Legirung erzeugen werde. Diese Vermuthung fand ich indess *nicht bestätigt*, denn obwohl ich bei der elektrochemischen Zerlegung einer völlig eisenfreien, chemisch reinen Auflösung von *Brechweinstein kein* mit explodirenden Eigenschaften begabtes Metall zu erzielen vermochte, so sah ich doch auf der anderen Seite stets mit grosser Leichtigkeit ein solches hervorgehen, wenn ich mich einer chemisch reinen, *völlig eisenfreien*, aus sogenann-

*) Man erhält die Réaumur'sche Eisen-Antimonlegirung leicht, wenn man zu 2 Theilen geschmolzenem, mit Kohlengestiebe wohl überdecktem Gusseisen 1 Theil metallisches geschmolzenes Antimon fügt, das Gemisch umrührt und schnell erkalten lässt; dasselbe wird *von einem Stahlmagnete nicht* afficirt.

tem Algarothpulver eigens bereiteten *Chlorantimonlösung* bediente.

Sollte es vielleicht gar eine feste *Antimonwasserstoff*-Verbindung geben, welche bei mässig starker Friktion oder durch Druck oder durch Schlag jene auffallende Erscheinung des explosionartigen Zerspringens zeigt? Die *Möglichkeit* der Entstehung einer solchen Verbindung bei der elektrolytischen Zerlegung einer salzsäurehaltigen Chlorantimonlösung war nicht zu bezweifeln, indess haben fortgesetzte, diesen Punkt mehr und mehr aufhellende Versuche gezeigt, dass auch die Annahme einer Antimonwasserstoff-Verbindung hier unzulässig ist. Ritzt man nämlich ein auf elektrolytischem Wege erzeugtes Antimonstängelchen *unter Wasser von mittlerer Temperatur* (von + 10 bis 12° R.) mit einem zugespitzten Eisenstabe, so lässt sich dasselbe zwar, zufolge seiner Sprödigkeit, mit Leichtigkeit zerbröckeln, indess bemerkt man hierbei *weder eine Temperaturerhöhung, noch eine Entwickelung von Wasserstoffgas oder irgend eine besonders auffallende Erscheinung.* Ritzt man dagegen ein solches Antimonstängelchen unter destillirtem Wasser, welches zuvor bis auf circa 60° *erhitzt* worden war, so sieht man das Stängelchen *unter starkem Zischen in eine Menge kleinerer Stücke zerfallen, das Wasser wird dabei von einem sich ausscheidenden weissen flockigen Körper getrübt und reagirt augenblicklich auffallend sauer.* Diese letztere Erscheinung führt uns in der Beurtheilung der chemischen Constitution jenes räthselhaften Körpers einen Schritt weiter, obwohl seine wahre Natur dadurch noch immer unerklärt bleibt.

Bringt man auf vorerwähnte Weise in Wasser von + 60° R. *mehrere* Antimonstängelchen durch Ritzen zum Zerfallen, so lassen sich darin *freie Salzsäure* und sogenanntes *Algarothpulver* (Antimonoxychlorid) mit Leichtigkeit erkennen. Da nun das Zerspringen und explosive Umherstieben jener Antimonstängelchen in bald grössere bald kleinere Stücke nicht blos durch Ritzen oder Schlagen, sondern auch durch Temperaturerhöhung (nach meiner Beobachtung bei + 160° R.) erfolgt, so suchte ich die bei jenem Vorgange auftretenden flüchtigen Dämpfe in

an dem einen Ende verschlossenen langen, engen Glasröhre zu condensiren, um sie einer genaueren Prüfung unterwerfen zu können. Eine grosse Anzahl in dieser Richtung angestellter und sehr sorgfältig durchgeführter Versuche ergaben sämmtlich, in qualitativer Hinsicht durchaus gleiche, in quantitativer Hinsicht aber völlig verschiedene Resultate. Es entwickelt sich nämlich beim Erhitzen solcher Antimonstängelchen in, der atmosphärischen Luft keinen Zutritt gestattenden gläsernen Destillationsgefässen, ohne Ausnahme, *wasserfreies Antimonchlorid* (sogenannte Spiessglanzbutter), welches sich als eine starre, farblose, durchscheinende, krystallinische, weiche Masse an den kalten Innenwänden des Destillationsgefässes ansetzt. Die Menge dieses Chlorids in der explodirenden Metallmasse ist, wie gesagt, sehr verschieden, sie variirt, meinen Beobachtungen zufolge, zwischen 3,03 bis 5,83 p. C.

Es liegt die Vermuthung nahe, es möchte das Vorhandensein von wasserfreiem Antimonchlorid in jener Metallmasse vielleicht nur ein ganz *zufälliges* sein, indem aller Theorie schnurstraks entgegen unmöglich angenommen werden könnte, dass bei der Elektrolyse eines (sei es in Wasser oder in Salzsäure gelösten) *Chlorides* an der *Kathode* jemals eine Ausscheidung von *Chlor* stattfinde, aber wenn Beispiele der Art zur Zeit auch noch nicht bekannt sind, so kann doch hier in unserem Falle auf das Bestimmteste nachgewiesen werden, dass die in jener explodirenden Metallmasse enthaltene Chlorverbindung keineswegs als ein blos *zufälliger*, *rein mechanischer Gemengtheil* figurire. Denn wäre dies der Fall, so müsste sich das bekanntlich in Wasser so überaus leicht lösliche, ja an der Luft von selbst zerfliessende Antimonchlorid auch auf *rein mechanischem Wege durch blosses Ausspülen mit Wasser aus jener explodirenden Metallmasse entfernen* lassen können. Dem ist aber nicht so!

Ich habe im Vorgehenden gezeigt, dass das mit explodirenden Eigenschaften begabte Antimon in Wasser von *mittlerer Temperatur*, beim Ritzen keine besonders auffallende Erscheinung erkennen lasse. In der That kann man sorgfältig abgewaschene, ja selbst mit *siedendem* Wasser zuvor

einige Zeit lang behandelte Antimonstängelchen der Art, in einem Porcellanmörser, mit *kaltem destillirten Wasser* überschüttet, mittelst eines Pistills *anhaltend zerstossen, ohne dass man das Wasser im mindesten hierbei sich trüben oder eine saure Reaction annehmen sieht*, was doch unstreitig erfolgen müsste, wenn jene Annahme von einer blossen *mechanischen Einsprengung* des Antimonchlorids gegründet wäre. Wenn ich nun auch zur Zeit noch nicht im Stande bin, ein klares Bild von jener scheinbar ganz anomalen Verbindung von Antimonchlorid mit metallischem Antimon zu entwerfen, so glaube ich doch durch den zuletzt angeführten Versuch bewiesen zu haben, dass von einer blos *mechanischen Einmengung* von Antimonchlorid hier nicht wohl die Rede sein könne. Mir scheint das *Chlor* an der *Kathode*, bei der Elektrolyse eines Chlorides, mit dem Auftreten von *Silber* oder von *Silbersuperoxyd* an der *Anode*, bei der elektrochemischen Zerlegung von Silbernitrat in einer gewissen Relation oder Parallele zu stehen. Sei dem nun aber wie ihm wolle, so glaube ich durch vorstehende Thatsachen doch wenigstens *einige* dunkle Punkte in ein helleres Licht gestellt und vielleicht Veranlassung gegeben zu haben, dass das in Rede stehende höchst interessante Factum recht bald auch noch von *Andern* experimentell werde weiter verfolgt werden.

Was die Erhitzung betrifft, welche sich beim Ritzen des elektrolytisch gewonnenen Antimons momentan zu erkennen giebt, so ist dieselbe sehr bedeutend, indem die von mir dabei beobachtete Temperatur des Metalls fast in allen Fällen sich bis auf + 200° R. erhebt. Umwickelt man ein solches Antimonstäbchen vor dem Lädiren mit guter *Schiesswolle* (die meinen Beobachtungen zufolge bei 184° R. sich momentan zersetzt) oder mit einem Streifen *Stanniol*, und ritzt es alsdann an irgend einer Stelle, so erfolgt im ersteren Falle eine Entzündung, respective Verpuffung der Schiesswolle, im letzteren eine vollkommene Schmelzung des Zinns. Lässt man den Strom einer aus 3 Volta'schen Elementen bestehenden, stark geladenen Bunsen'schen Batterie durch einen circa 2 Linien dicken und 1 Zoll langen Antimonfaden gehen, so erfolgt gleichfalls ei

augenblickliches Zerstieben des Metallfadens, unter Ausstossung einer grossen Menge, blaues Lakmuspapier aufs stärkste röthenden, Antimonchloriddampfs; ganz dasselbe geschieht, wenn man eine kleine, mässig stark geladene Leidner Flasche mit dem elektrolytisch gewonnenen Antimonstabe entladet oder ihn mit dem einen oder dem anderen Ende der Inductionsspirale eines Ruhmkorff'schen Apparates in Verbindung setzt und dann das andere Ende des Inductionsdrahtes dem Antimonstabe so nahe bringt, dass ein Funkenstrom entsteht.

Zerbricht man einen elektrolytisch gewonnenen Antimonstab unter Wasser von mittlerer Temperatur in grobe Stücke, so sieht man, wie ich bereits oben angegeben, das Wasser sich weder erwärmen, noch im mindesten trüben; trocknet man aber einzelne grössere Fragmente der zerbröckelten Metallmasse schnell recht sauber mit weichem Fliesspapier ab und ritzt sie hierauf oder schlägt sie, in Papier gewickelt, leise mit einem Hammer, so erfolgt augenblicklich eine Zerstiebung der Fragmente und eine gleichzeitige Entwickelung von Antimonchloriddämpfen. Ich habe explodirende Antimonstäbchen *ein halbes Jahr* lang, locker in Baumwolle gepackt, in gewöhnlichen Pappschachteln aufbewahrt, ohne eine merkliche Abnahme ihrer Eigenschaften zu entdecken.

Dass die mehrerwähnte *Chlorverbindung* in der explodirenden Metallmasse bei dem Phänomene des Verpuffens oder Zerstiebens eine *Hauptrolle* spielt, dass überhaupt nur aus einer *stark gesäuerten Chlorantimonlösung* eine explodirende Metallmasse gewonnen werden könne, davon wird sich Jeder leicht überzeugen, der versucht, den räthselhaften Körper aus einem *andern*, *keine Chlorverbindung* enthaltenden Antimonsalze darzustellen. Weder aus dem Brechweinstein (dem weinsauren Antimonoxyd-Kali), noch aus dem sogenannten Schlippe'schen *Salze* (dem Schwefelantimon-Schwefelnatrium) vermochte ich ihn zu gewinnen.

Versetzt man eine officinelle Chlorantimonlösung so lange mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron, bis *die freie* Salzsäure darin fast, jedoch nicht ganz neutrali-

sirt ist, und zerlegt diese Chlorantimon-Chlornatriumlösung mittelst der vorhin erwähnten ziemlich constant wirkenden kleinen Batterie, so gewinnt man nach Verlauf von circa 4 Tagen eine so starke, silberglänzende metallische Ablagerung, wie die ist, welche man schon innerhalb zweier Tage aus der gewöhnlichen officinellen stark sauren Chlorantimonlösung resultiren sieht. Die Metallablagerung erwies sich frei von Natrium, zeigte aber das Phänomen des Ausstossens dicker, weisser, ätzend saurer Dämpfe beim blossen schwachen Ritzen *nicht*; setzte man es aber einer *Erhitzung* oder auf einer Unterlage von Papier einem *starken* Stosse oder Schlage mit einem Hammer aus, so zeigte es das gleiche Phänomen wie das aus blosser Chlorantimonlösung gewonnene Produkt.

Schliesslich verdient auch noch angeführt zu werden, dass wenn man die Zerlegung der Chlorantimonlösung auf die Weise in Ausführung bringt, dass man die mit der Kathode verbundenen Kupferdrahtstifte, statt sie dem mit der Anode communicirenden Antimonstücke direct in der Flüssigkeit gegenüberzustellen, vielmehr in eine besondere mit der Chlorantimonlösung angefüllte mattgebrannte Thonzelle einsenkt, man vergeblich auf das Erscheinen einer explodirenden Metallmasse zu hoffen hat.

2. Ueber die Gewinnung eines sich nicht leicht zersetzenden Kupferoxydhydrats.

Die Darstellung eines reinen Kupferoxydhydrats ist bekanntlich, wegen seiner leichten Zersetzbarkeit in Folge seines locker gebundenen Hydratwassers, mit mancherlei Schwierigkeiten verknüpft. Folgende Methode giebt bei grosser Leichtigkeit und Sicherheit der Ausführung stets ein völlig untadelhaftes Präparat, welches selbst im feuchten Zustande oder mit warmem Wasser behandelt, nicht die allergeringste Zersetzung befürchten lässt. Man digerire zu dem Ende das bekannte, durch die unvollkommene Fällung einer Kupfervitriollösung mittelst Aetzammoniakflüssigkeit resultirende, gehörig ausgesüsste, körnig krystallinische, grüne basische Kupfersalz mit einer nicht zu *schwachen Lösung* von Aetzkali oder Aetznatron bei mit-

lerer Temperatur, wobei man in wenig Augenblicken die grüne Farbe dieses basischen Salzes in eine schön himmelblaue Farbe, in die des reinsten Hydrats übergehen sieht. Das so dargestellte Präparat lässt sich wegen seiner körnig krystallinischen Structur mit grosser Leichtigkeit und in allerkürzester Zeit aussüssen, behält in mässiger Wärme getrocknet, ja selbst im *feuchten* Zustande willkürlich lange aufbewahrt, seine himmelblaue Farbe unverändert bei, und erweist sich bei genauer Prüfung als völlig rein. Eine wesentliche Bedingung zur Erzielung eines Hydrats von solch einer körnig krystallinischen Structur ist, dass das zu seiner Bereitung dienende grüne basische Salz gleichfalls zuvor diesen Aggregatzustand zeige. Diesen erzielt man aber sehr leicht, wenn man die Aetzammoniakflüssigkeit nach und nach zu einer *siedend heissen und fortan im Sieden zu erhaltenden* Kupfervitriollösung schüttet, und mit dem Zusetzen des Ammoniaks in dem Augenblicke aufhört, wo das sich ablagernde basische Salz eben Miene macht, eine schwach bläuliche Farbennüance anzunehmen.

3. Ueber eine neue Bereitungsweise von Bleisuperoxyd und Wismuthsuperoxyd.

Bisher war man bekanntlich der Ansicht, dass bei Behandlung von kohlensaurem Bleioxyd mit einer Auflösung von Chlorkalk in der Wärme kein von Chlorblei freies Bleisuperoxyd gewonnen werden könne. Wenn man indess ein frisch bereitetes, noch feuchtes kohlensaures Bleioxyd einigemale hintereinander mit oftmals erneuerter Chlorkalklösung in der Siedhitze behandelt, und zuletzt das auf diese Weise resultirende Superoxyd wiederholt mit heissem Wasser aussüsst, so erhält man dasselbe in der That frei von Chlorblei. Ja, meinen Beobachtungen zufolge, lässt sich selbst reines, *frisch gefälltes Chlorblei* mit Leichtigkeit, bei seiner Behandlung mit Chlorkalklösung in der Siedhitze *vollständig* zersetzen und in Bleisuperoxyd überführen. Kocht man nämlich frisch gefälltes (durch Zerlegung einer Auflösung von Bleinitrat mittelst Kochsalzsolution bereitetes) Chlorblei zu wiederholten Malen mit einer klaren, fil-

trirten Chlorkalklösung, so sieht man in kurzer Zeit ein körnig krystallinisches Bleisuperoxyd resultiren, das, gehörig mit heissem Wasser ausgesüsst, sich als vollkommen rein erweist. Die Thatsache, dass das Chlor im Chlorblei, dieser sonst so beständigen Chlorverbindung, durch den Sauerstoff der unterchlorigen Säure im Chlorkalk gänzlich ausgetrieben wird, ist besonders in theoretischer Beziehung beachtenswerth, und erscheint gewissermassen als ein Analogon zu der bekannten Erfahrung der Austreibung des Chlors durch Jod, bei dem Erhitzen einer Auflösung von chlorsaurem Kali mit letzterem, wobei als Endresultat reines jodsaures Kali entsteht.

Wenn es sonach erwiesen ist, dass *Chlorblei* durch die Behandlung einer Auflösung von Chlorkalk in der Siedhitze, gänzlich in Bleisuperoxyd übergeführt werden kann, so erscheint auch die Annahme, es könne ein mittelst kohlensaurem Bleioxyd und Chlorkalklösung bereitetes Superoxyd nie frei von Chlorblei erzielt werden, keineswegs als gerechtfertigt. Da indess auch bei dieser letzteren Darstellungsweise des Bleisuperoxyds ein längeres Aussüssen des Präparats mittelst heissen Wassers eine eben so nothwendige Bedindung ist, wie erfahrungsmässig bei seiner Gewinnung aus Mennige und Salpetersäure, so lag mir daran, einen einfacheren Weg zur Bereitung dieses besonders in der neueren Zeit zu technischen Zwecken vielfach in Anwendung kommenden Körpers zu ermitteln. Es gelang dies auf folgende Weise, nach deren genauer Befolgung man sich eines vollkommen reinen Präparats stets versichert halten darf. Man versetze eine concentrirte (*nicht zuvor angesäuerte*) Auflösung von neutralem essigsauren Bleioxyd (selbst eine trübe durchs Filter gehende Lösung dieses Salzes erweist sich als brauchbar) in der Siedhitze mit einer frisch bereiteten vollkommen klaren Auflösung von Chlorkalk, und zwar in einem solchen Verhältniss, dass dadurch nicht die ganze in Arbeit genommene Menge des Bleiacetats zerlegt wird, sondern ein Theil unzersetzten Salzes in Lösung bleibt, fahre dann mit dem Erhitzen noch einige Zeit fort, lasse absetzen, entferne die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit,

ersetze solche durch eine Portion frischer Chlorkalklösung, und wiederhole dies so oft, unter fortwährendem Erhitzen des Ganzen, bis das Superoxyd die bekannte dunkelbraune Farbe angenommen. Ein auf diese Weise bereitetes Superoxyd hat ein körnig krystallinisches Ansehen, lässt sich in verhältnissmässig sehr kurzer Zeit äusserst leicht aussüssen und erweist sich völlig frei von Chlor.

Zur schnellen Erzeugung eines *Wismuthsuperoxyds* hat folgendes Verfahren mir stets ein erwünschtes Resultat ergeben: Man bringe Natronhydrat in einer etwas weiten schmiedeisernen Schale in glühenden Fluss, warte ab, bis dasselbe ganz ruhig, ohne Blasenwerfen fliesst, und trage dann, unter fortwährendem Umrühren mit einem Eisenspatel, in kleinen Portionen, basisch salpetersaures Wismuthoxyd (sogenanntes *Magisterium bismuthi*) ein; fahre, wenn eine gehörige Quantität des basischen Salzes eingetragen, noch so lange mit dem Erhitzen und Umrühren der Masse fort, bis sie fast schwarz oder schwarzbraun gefärbt erscheint, giesse sie dann auf eine Stein- oder Eisenplatte aus, pulvere und behandele sie in der Siedhitze mit Wasser, lasse das röthlichbraun erscheinende Pulver sich absetzen und digerire es schliesslich in der Kälte mit verdünnter reiner Salpetersäure, süsse es endlich gehörig mit Wasser aus und trockne es. Die Farbe des auf diese Weise gewonnenen Superoxyds ist der des Bleisuperoxyds völlig gleich.

4. Ueber die Entstehung von Untersalpetersäure und Salpetersäure durch Decomposition der atmosphärischen Luft mittelst Inductionselektricität.

Es ist eine bekannte Erfahrung, dass bei wiederholten elektrischen Entladungen, insbesondere bei dem öfteren Entladen einer innerhalb eines begrenzten, mit atmosphärischer Luft gefüllten Raumes aufgestellten Lane'schen Flasche, sich in kurzer Zeit ein deutlicher Geruch nach Untersalpetersäure zu erkennen giebt. Um nun eine solche Decomposition der atmosphärischen Luft durch statische Elektricität auf eine recht instructive, dabei äusserst einfache Weise, in einer verhältnissmässig ganz kurzen Zeit

einen grösseren Zuhörerkreise vorzuführen, dürfte die Benutzung der mittelst eines Ruhmkorff'schen Apparats erzeugten Inductionselektricität ganz besonders zu empfehlen sein. Es ist zur Anstellung dieses lehrreichen Versuches nichts weiter nöthig, als eine circa 4—6 Zoll weite Glaskugel, oder in Ermangelung einer solchen, eine gewöhnliche Glasflasche von entsprechender Grösse, an zwei diametral gegenüberliegenden Seiten mittelst eines kleinen Drillbohrers zu durchbohren und in die so erhaltenen zwei Oeffnungen 2 Platindrähte (etwa mit Siegellack) derart zu befestigen, dass ihre aufs feinste zugespitzten Enden im Innern der Glaskugel sich etwa (je nach der Wirksamkeit des Inductionsapparates) auf 2—3 Linien gegenüberstehen. Die ausserhalb der Kugel hervorragenden Enden dieser Platindrähte werden zu kleinen Oehren umgebogen und die entblössten Enden der Inductionsspirale darin eingehakt. Sorgt man dafür, dass die in der Glaskugel eingeschlossene Luft einen hohen Grad von Trockenheit zeigt, verschliesst hierauf die Kugel mit einem gut passenden Kork, und setzt dann, unter Mitanwendung einiger Bunsen'schen Elemente, den Inductionsapparat in Thätigkeit, so gewahrt man oft schon nach Verlauf von 15—30 Minuten eine nicht unbedeutende Menge gelblich gefärbter Dämpfe von Untersalpetersäure. Oeffnet man die Kugel, so erkennt man auch durch den Geruch ganz deutlich das Vorhandensein genannter Säure. Senkt man in dieselbe einen schmalen, mit Jodkalium haltigem Kleister bestrichenen Papierstreifen, so sieht man diesen augenblicklich sich intensiv dunkelblau färben. Man könnte versucht werden, diese letztgenannten Reactionen dem Vorhandensein von sogenanntem Ozon zuzuschreiben, indess dem widerspricht folgender Versuch auf das Bestimmteste.

Man schwenke die Glaskugel mit einigen Tropfen reiner concentrirter Schwefelsäure aus, lasse von Neuem noch einige Zeit lang die Elektricität von einer Drahtspitze zur andern überströmen, und prüfe dann die in ein kleines Reagensglas ausgeschüttete Schwefelsäure durch Hinzufügung einer Messerspitze voll reinen, durch Alkohol gefällten vollkommen trocknen Eisenvitriols, so wird man

letzteren augenblicklich die so charakteristische bräunliche oder violettrothe Farbe annehmen sehen, wodurch sich bekanntlich stets das Vorhandensein einer höheren Oxydationsstufe des Stickstoffs zu erkennen giebt. Schüttet man in die zuvor sorgfältig gereinigte Glaskugel, anstatt Schwefelsäure etwas destillirtes Wasser, so nimmt dasselbe nach längerer Einwirkung der Elektricität so viel Salpetersäure auf, dass man nach deren Sättigung mit einer entsprechenden Quantität kohlensauren Natrons und langsamen Abdampfen, krystallisirten Salpeter ganz unzweideutig hervorgehen sieht.

Aus dem Mitgetheilten und aus längst schon früher von Anderen beobachteten Thatsachen ähnlicher Art folgt, dass, da in der atmosphärischen Luft zu allen Zeiten freie Elektricität vorhanden ist, stets grössere oder geringere Mengen freie Salpetersäure darin dürften anzutreffen sein; denn wenn auch die Anwesenheit derselben zur Zeit nur erst in stark befruchtenden *Gewitterregen**) hat constatirt werden können, so ist doch nicht zu bezweifeln, dass es über kurz oder lang auch wohl noch gelingen werde, sie *direct* in der *Atmosphäre* nachzuweisen.

5. Ueber das Schwarzfärben und Hochätzen des Zinks.

Die von Dr. M. Pettenkofer gemachte interessante Beobachtung, der zufolge die sowohl mit der sogenannten Braconnot'schen Tinte (bekanntlich einer Auflösung von gleichen Gewichtstheilen krystallisirtem Grünspan und Salmiak in 10 Theilen Wasser), wie die mit anderen Kupfersalzsolutionen auf Zink erzeugten schwarzen Schriftzüge, aus einer Art *amorphem Messing* oder einer Legirung von Kupfer und Zink bestehen, gab Veranlassung, zu versuchen, ob, da Messing und ähnliche Zinkkupfer-Legirungen sich zu reinem Zink bekanntlich *elektronegativ* verhalten, es möglich sein werde, dieses Verhalten zu benutzen, um

---

*) Ducros wies unter andern freie Salpetersäure auch in *Hagelkörnern* nach, die während eines Gewitters im Jahre 1842 in der Stadt Nimes niedergefallen waren. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 1845. p. 273.)*

derartige Schriftzüge durch theilweise Wegätzung ihrer Zinkumgebung im *haut-relief* hervortreten zu lassen. Mir ist dies auf folgende Weise gelungen.

Unter allen Compositionen zur Erzeugung recht intensiv schwarz erscheinender Schriftzüge auf Zink, bin ich bei der nachfolgenden, als diesen Zweck am besten erfüllenden, stehen geblieben: Man löse nämlich 2 Gewichtstheile krystallisirtes salpetersaures Kupferoxyd und 3 Gewichtstheile krystallisirtes Kupferchlorid in 64 Gewichtstheilen destillirten Wassers auf und füge dieser Lösung dann noch 8 Gewichtstheile Salzsäure von 1,1 spec. Gew. hinzu. Diese schwach bläulich gefärbte Flüssigkeit hat die Eigenschaft, ein mit verdünnter Salzsäure, unter Mitanwendung von etwas feinem Sand blank gescheuertes Zinkblech, bei dessen Eintauchen momentan intensiv *sammetschwarz* zu färben. Zieht man ein so behandeltes Zinkblech *sogleich* nach geschehener Eintauchung aus der Flüssigkeit wieder hervor, spült dasselbe behende und ohne allen Zeitverlust mit einer grösseren Menge reinen Wassers ab, und lässt es hierauf trocknen, so sieht man den schwarzen Ueberzug sehr fest dem Zinke adhäriren, und liegt die Vermuthung nahe, es möchte die genannte Flüssigkeit vielleicht in manchen Fällen, als Anstrichfarbe für Zink, insbesondere für Zinkdächer, eine vortheilhafte Anwendung finden können.

Zum *Hochätzen* des Zinks bedarf es nichts weiter, als ein mit jener Flüssigkeit beschriebenes, nicht allzudünnes Blech, nach erfolgter Trocknung der Schriftzüge. in höchst verdünnte Salpetersäure (bestehend aus 1 Gewichtstheil Säure, von 1,2 spec. Gew., und 8 Gewichtstheilen Wasser), je nach Bedarf, 1 bis 3 Stunden einzulegen. Das zu den aus sogenanntem amorphen Messing bestehenden Schriftzügen sich elektropositiv verhaltende Zink wird hier nach und nach bis zu einer gewissen Tiefe aufgelöst oder weggeätzt, während die Schriftzüge auf dem Bleche fast in unveränderter Gestalt *en relief* stehen bleiben. Es würde mich freuen, wenn so behandelte Zinkplatten vielleicht für künstlerische oder sonstige industrielle Zwecke sich geeignet zeigen möchten.

6. Ueber das Verhalten einiger ätherischer Oele zu wasserfreiem Chlor.

Benetzt man etwa ein haselnussgrosses, locker zusammengedrücktes Bäuschchen trockene Baumwolle mit rectificirtem *Terpentinöl* oder mit rectificirtem *Spiköl*, und senkt dasselbe, an einem Draht befestigt in eine mit vollkommen trocknem Chlorgas, gefüllte, circa 3 Pfund Wasser fassende, Flasche, so sieht man *sofort* eine Menge weisser Dämpfe in letzterer aufsteigen und wenige Augenblicke darauf das Oel, unter Ausstossung einer grossen Menge von Russ, in *Flamme* ausbrechen. Bei gleicher Anwendung von Rosmarinöl, Thymianöl und Citronenöl findet meist nur eine oberflächliche Verkohlung des Baumwollbäuschchens, niemals eine Entflammung jener Oele statt. Rectificirtes Steinöl und Benzol verhalten sich völlig indifferent.

7. Ueber die Zerstörung von Baumwolle und Leinen in gemischten Wollenzeugen.

Handelt es sich darum, Baumwolle und Leinen in alten abgetragenen gemischten Wollenstoffen, unbeschadet der Wolle (etwa behufs einer Benutzung der letzteren zu sogenannter Kunstwolle) gänzlich zu zerstören, so zeigt sich hierzu die *concentrirte Schwefelsäure* im hohen Grad geeignet. Aus dem Verhalten derselben zur Baumwolle in Leinengeweben, bei der bekannten Leinwandprobe, war zu schliessen, dass, da erfahrungsgemäss Schaafwolle von concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht corrodirt wird, diese Säure ein brauchbares Mittel abgeben werde, den genannten Zweck zu erreichen. Dem ist in der That so. Ueberschüttet man zu dem Ende die gehörig sortirten wollenen, zum Theil mit Leinen und Baumwolle untermischten, völlig getrockneten Lumpen in einem bleiernen oder gusseisernen wohl zu bedeckenden Gefässe mit concentrirter Schwefelsäure, in der Art, dass dieselbe durch und durch von Säure imprägnirt erscheinen, und überlässt sie so 10—15 Minuten sich selbst, so findet man, dass alles Leinen und alle Baumwolle zerstört und in eine kleisterähnliche Masse verwandelt, dagegen die Wolle

völlig erhalten ist. Presst man nun von dem feuchten Magma die überflüssige Säure sorgfältig ab, wirft die etwas auseinander gerissene Masse sodann portionweise mittelst eines gabelförmig gestalteten Eisens in eine grössere Menge kalten Wassers, wäscht sie darin, unter jeweiligem Erneuern des Wassers, oberflächlich einigemale aus, und überschüttet sie dann schliesslich noch mit einer verdünnten Lösung von Soda, so sieht man die Wolle, in Folge der hierbei tumultuarisch entweichenden Kohlensäure, sich lockern und zugleich in einen Zustand versetzt, in welchem sie sofort zu dem oben angedeuteten Zweck verarbeitet werden kann.

LXXXVIII.
Notizen.

1) *Ueber den gegenwärtigen Standpunkt der Erzeugung und Verarbeitung des Aluminium in Frankreich*

hat Prof. A. Schrötter der k. Akad. d. Wissensch. einen Bericht erstattet (Sitzungzber. d. k. Akad. d. Wissensch. Bd. 28. No. 2), aus welchem wir Folgendes entnehmen:

Herr Dr. Wilhelm Schwarz, Sectionsrath und Canzleidirector im k. österr. Consulate zu Paris, fasste den glücklichen Gedanken, eine Sammlung verschiedenartiger Gegenstände aus Aluminium und mehreren seiner Legirungen, wie derlei gegenwärtig in Paris in täglich wachsender Menge verfertigt werden, zusammenzustellen und nach Wien zu senden.

Herr Deville hat von dem unbeschränkten Credite, welchen ihm Kaiser Napoleon III. zur Ausführung seiner Versuche im Grossen bewilligte, nur 36,000 Francs verbraucht.

Bezüglich der Eigenschaften des Aluminiums führt der Verf. an, dass wir dieselben noch nicht mit hinreichender Schärfe kennen, da fast alle Versuche sie zu erforschen nicht mit ganz reinem Metalle angestellt wurden

Ein Blick auf die erwähnte Sammlung von Gegenständen aus Aluminium, welche 159 Nummern zählt und einen Werth von 7000 Francs repräsentirt, zeigt unwiderleglich, dass dieses Metall, sowohl für sich als in mehreren seiner Legirungen vollkommen geeignet ist, nach den bekannten Verfahrungsarten verarbeitet zu werden. In der That enthält die Sammlung gegossene dann kalt gestreckte Barren, ferner Bleche und Drähte von äusserster Feinheit und gezogene Röhren. Ferner von verarbeitetem Metall, grosse und kleine Löffel, Gabeln, Becher, elegante, theilweise galvanisch vergoldete, ciselirte Tassen und andere Gefässe, Bracelets, Brillengestelle von allen Formen, Perspective, Busennadeln von ciselirter Arbeit, zum Theil vergoldet, Hemdknöpfchen, Medaillons u. s. w. Da sich das Aluminium vortrefflich feilen, abdrehen, drücken und radiren lässt, somit auch für feine Theilungen sehr geeignet ist, so wird es ohne Zweifel für physikalische, geodätische und astronomische Instrumente, bei denen es so oft auf Leichtigkeit ankommt und deren Theilungen an der Luft unverändert bleiben müssen, eine bedeutende Verwendung finden.

Von den Legirungen sind besonders hervorzuheben die mit Zinn, die mit Silber und endlich die mit Kupfer.

Die mit Zinn (3 Theile Aluminium auf 100 Theile Zinn) ist härter und wird weniger von Säuren angegriffen als dieses. Sie verspricht eine grosse Anwendung und wird das reine Zinn bei seinem mannigfaltigen Gebrauche verdrängen.

Die Legirung mit Silber und zwar die aus 5 Theilen von diesem mit 109 Theilen Aluminium wird ihrer Härte und Elasticität wegen bereits in beträchtlicher Menge zu Obst- und Dessertmessern verarbeitet. Bei 100 Theilen Silber mit 5 Theilen Aluminium eignet sich die Legirung besonders für Münzen, und es dürfte das Aluminium in nicht allzu ferner Zeit das Kupfer als Beimischung des Silbers bei Münzen ersetzen, wodurch nicht blos die Schönheit und Dauerhaftigkeit der Münzen erhöht, sondern *auch noch* andere Vortheile erreicht würden.

Die grösste Wichtigkeit dürfte jedoch die Legirung von Kupfer und Aluminium erlangen, indem dieselbe bei 5—10 p. C. Aluminium (*Bronce d'Aluminium*) an Farbe vollkommen dem Golde gleicht und durch Härte, Festigkeit, Elasticität und Unveränderlichkeit in der Luft, in Salzlaugen und sauren Flüssigkeiten ausgezeichnet ist. Diese Legirung wird das Messing und Tombak in allen seinen Anwendungen, wo es sich um Schönheit der Farbe und Dauerhaftigkeit handelt, ersetzen; schon jetzt zieht dieselbe die Aufmerksamkeit der Bijoutiers und Bronce-Arbeiter in hohem Grade auf sich und wird in nicht unbeträchtlicher Menge verarbeitet.

Aus diesen Thatsachen geht hervor, dass das Aluminium zur Darstellung seiner Legirungen vielleicht in noch grösserer Menge verbraucht werden wird als in reinem Zustande.

Was den Preis des Aluminiums betrifft, so dürfte derselbe für die allgemeine Verwendung dieses Metalles kein Hinderniss mehr sein. Er ist bereits von 1200 auf 300 Francs per Kilogramm gesunken, ja er wird sogar bei Abnahme von grossen Partien, wie 100 Kilogrm. auf 100 Francs für das Kilogramm gestellt. Und doch beschäftigen sich gegenwärtig nur erst zwei Fabriken in Frankreich mit der Erzeugung dieses Metalles. Die eine befindet sich zwei Stunden von Paris zu *Nanterre* und steht unter der Leitung des Herrn Paul Morin; sie wurde von Deville gegründet und ist das erste Etablissement für Aluminium und Sodium; die zweite wurde von Herrn William Martin gegründet und befindet sich zu *Amfreville-la-Mit-voie* bei Rouen; sie steht unter der Leitung der Herren Charles und Alexandre Tissier. Die erste erzeugt gegenwärtig monatlich 60, die zweite 80 Kilogrm. Aluminium. Die letztere ist dadurch besonders merkwürdig, dass sie nicht wie die zu Nanterre das Natrium-Aluminiumchlorid $NaCl, Al_2Cl_3$, sondern den Kryolith $3NaF, Al_2F_3$ nach der Anregung, die Heinrich Rose hierzu gegeben hat, verarbeitet. Der Kryolith findet sich nämlich in so enormen Massen an den Küsten Grönlands, dass er zu 3 Francs per 100 Kilogrm., das ist 40 Kreuzer per Centner

in einen französischen Hafen gestellt wird, und zwar 3000 Tonnen per Jahr, wozu sich die Eigenthümer der Grube durch 20 Jahre verpflichten.

Da der Kryolith nicht blos ungleich bequemer zu gebrauchen und seiner Reinheit wegen auch noch mit anderen Vortheilen verknüpft ist, ferner als Nebenprodukt Fluornatrium giebt, das leicht in Soda und Flussspath umgewandelt werden kann, so muss dessen Verwendung zur Erzeugung des Aluminiums einen günstigen Einfluss auf den Preis des letzteren üben, und man darf annehmen, dass dieser bis auf 50 Francs per Kilogrm. herabsinken werde.

Es hängt dies vorzugsweise von dem Preise ab, um welchen der Fabrikant sich das Natrium verschaffen kann; denn dieses bleibt wohl noch für lange Zeit die Basis der ganzen Aluminium-Industrie. Nach Deville betragen die Gestehungskosten des Natriums aber nur noch 9 Francs per Kilogrm., und man braucht 3 Kilogrm. davon, um 1 Kilogrm. Aluminium zu erzeugen.

Setzt man den Preis des Aluminiums auf 100 Frans per Kilogrm., so ist der des Silbers $2^1/_5$ Mal höher, da dieses Metall per Kilogrm. 220 Francs kostet. Da aber die Dichte des Aluminiums nur $^1/_4$ von der des Silbers beträgt, so würde mit Rücksicht auf das Volumen der Preis des Aluminiums nur etwas über $^1/_9$ von jenem des Silbers betragen. Dass dieses günstige Verhältniss eintritt, hängt also nur mehr von dem gesteigerten Verbrauche und der dadurch bedingten Concurrenz ab, und es ist bei den vortrefflichen Eigenschaften dieses Metalls, insbesondere bei seiner absoluten Unschädlichkeit und grossen Widerstandsfähigkeit gegen alle im gewöhnlichen Leben vorkommende Flüssigkeiten, so wie bei seiner Verwendbarkeit zu Legirungen mit Sicherheit zu erwarten, dass in nicht allzu ferner Zeit diese Hoffnung realisirt sein wird.

2) *Ueber Trennung der Tantalsäure von den Säuren des Niobiums.*

Von R. Hermann.

Ich habe angegeben, dass sich das Sulphat der Tantalsäure gegen Natronlauge ganz verschieden verhalte, wie die Sulphate der Säuren des Niobiums. Letztere werden nämlich sehr leicht und vollständig in Natronsalze umgewandelt, während das Sulphat der Tantalsäure grössentheils in Hydrat verwandelt wird. Dieses verschiedene Verhalten wurde von mir benutzt, um die Tantalsäure von den Säuren des Niobiums zu trennen und glückte es mir dadurch einen bedeutenden Gehalt von Tantalsäure im Columbite von Bodenmais, so wie niobige Säure im Tantalite von Kimito nachzuweisen. Diesen Angaben wurde von Herrn Oesten (d. Journ. LXXIII, 377) widersprochen. Derselbe fand zwar auch, dass sich die schwefelsaure Tantalsäure gegen Natronlauge verschieden verhalte, wie die schwefelsaure Niobsäure, doch war die Menge von Tantalsäurehydrat, welches sich hierbei bildete, viel geringer, als ich bei meinen Versuchen fand. Von 100 Th. Tantalsäure blieben bei Oesten's Versuchen nur 20, 24 und 33 Th. ungelöst, während bei meinen Versuchen bei einer ersten Behandlung mit Natronlauge 85 Th. ungelöst blieben. Hier fand also ein sehr verschiedenes Verhalten der schwefelsauren Tantalsäure gegen Natronlauge statt, für das ich keinen anderen Grund einsehen kann, als dass die zu diesen Versuchen verwandte schwefelsaure Tantalsäure, durch eine vorhergehende verschiedene Behandlung einen verschiedenen Aggregatzustand angenommen haben dürfte. Sobald ich die nöthige Musse finde, werde ich mich mit Versuchen über diesen Gegenstand beschäftigen.

---

3) *Das valeriansaure Atropin*

ist von Miette (*Compt. rend.* 1857. *t. XLV.* (*No.* 25) *p.* 1052) nach dem Verfahren von Michéa, der es zuerst dargestellt hat, im Zustande der vollkommensten Reinheit auf folgende Weise erhalten worden:

Es wurde zu einer sehr concentrirten alkoholischen Lösung von Atropin Valeriansäure in geringem Ueberschusse zugesetzt und die Mischung mit dem doppelten Volumen an destillirtem Wasser verdünnt. Man muss Sorge tragen, die Sättigung in der Kälte auszuführen, weil zu starke Wärme die entstandene Verbindung wieder zersetzt. Die Flüssigkeit überlässt man darauf in einer flachen Schale der freiwilligen Verdunstung oder dampft sie bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur ab. Der beim Verdampfen in der Schale bleibende Rückstand ist das valeriansaure Atropin.

Es ist nicht krystallisirbar wie das auf ähnliche Weise vom Prinzen Lucien Bonoparte dargestellte valeriansaure Chinin, sondern stellt eine syrupartige Flüssigkeit von hellgelber Farbe dar, die an der Luft orangefarben wird. Es besitzt den üblen Geruch der Valeriansäure und lenkt das polarisirte Licht sehr wenig nach Links ab; sein Rotationsvermögen kann auf — 11,807 geschätzt werden; in Wasser ist es sehr löslich und giebt eine anfangs neutrale, beim Verdunsten aber sauer werdende Lösung.

Mit Galläpfeltinktur giebt es viel langsamer und in geringerer Menge einen Niederschlag als Atropinlösung. Goldchlorid erzeugt eine citrongelbe Färbung, ohne einen Niederschlag zu bilden; Jodtinktur giebt keine braune Färbung.

Die wässrige Lösung des valeriansauren Atropins wird nicht durch Chlorbarium, wohl aber durch salpetersaures Silberoxyd gefällt. Der Niederschlag ist löslich in viel Wasser und verschwindet sogleich bei Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure.

Aus der wässrigen Lösung wird endlich, selbst durch die verdünntesten Mineralsäuren, die Valeriansäure frei gemacht.

---

4) *Für die Bestimmung des Stickstoffs im Guano* und anderen Düngerarten ist von Bobierre (*Compt. rend.* 1857. *t. XLV.* (*No.* 22) *p.* 923) folgendes Verfahren angegeben worden:

2 Decigrm. Guano oder anderer Dünger, welche wenigstens 1 p. C. Stickstoff enthalten, können nach den Erfahrungen des Verf. durch 13 C. C. feinpulverisirten Natronkalk vollständig, in Verlauf von 15 Minuten und über einer gewöhnlichen Spirituslampe, zersetzt werden. Die Absorption des Ammoniaks geschieht vollständig durch schwefelsäurehaltige Flüssigkeit, die sich in einer Flasche befindet, auf deren Boden das knieförmig gebogene Rohr reicht, in welchem die Zersetzung vorgenommen wird. Bei weniger stickstoffreichen Körpern, wie Poudrette etc., nimmt man 3 Decigrm. zur Analyse.

Verfahren. Man biegt eine Glasröhre von 0,010 Meter Durchmesser rechtwinklig, indem man sie dabei an der Stelle der Biegung etwas verengt; ihr kurzer Theil kann 7 Cm., ihr längerer 22 Cm. sein. Die Röhre wird im Innern getrocknet und gereinigt und an den verengten Theil ein loser Asbestpfropfen gebracht. Man füllt nun rasch grob gepulverten Natronkalk (auf 3 Cm. Länge) ein, und darauf das innige Gemenge der Substanz mit feingepulvertem Natronkalk, das 9—10 Cm. der Röhrenlänge füllen kann, und zuletzt etwas Natronkalk, zu welchem man einige Krystalle von Oxalsäure gesetzt hat. Man zieht nun die Röhre über einer Lampe aus, während man sie dabei unter 45° biegt und schmilzt das Ende des langen Schenkels zu. Von der Biegung an misst dann die Röhre nur noch 0,18 Meter. Wenn die Röhre dünn ist, umgiebt man den langen Schenkel mit einem dünnen Messingblech, das 40 Verbrennungen aushält.

Die Röhre wird nun auf die gewöhnliche Weise bis zur Rothgluht erhitzt, während ihr kurzer Schenkel in eine Flasche taucht, welche titrirte Schwefelsäure enthält. Nach beendigter Verbrennung bricht man die Spitze ab und saugt durch, lässt einige Augenblicke erkalten, hebt die Röhre vorsichtig aus dem Ballon und wäscht die in Schwefelsäure getauchte Spitze gut ab und titrirt zurück. Der Verf. bedient sich dazu einer verdünnten Zuckerkalklösung.

Bei diesem Verfahren ist, wie man sieht, die Anwendung eines Korkes umgangen, der wegen seiner Porosität

im Laufe der Verbrennung leicht zu Fehlern Veranlassung geben kann. Obwohl dabei nur geringe Mengen der Substanz verbrannt werden können, so hat man dafür den Vortheil, dass jeder Ammoniakverlust vermieden ist.

---

5) *Ueber die Bildung von Glycerin bei der alkoholischen Gährung* hat L. Pasteur (*Compt. rend.* 1858. *t. XLVI.* (*No.* 18) *p.* 857) folgende briefliche Mittheilung an Dumas gemacht:

Unter den Produkten der alkoholischen Gährung ist stets Glycerin vorhanden, es ist aber schwierig, dasselbe in reinem Zustande daraus abzuscheiden. Der Verf. glaubt jedoch die Menge des entstehenden Glycerins auf 3 p. C. von 100 Th. Zucker schätzen zu dürfen. Diese Quantität des Glycerins in gegohrenen Flüssigkeiten, hauptsächlich im Wein, ist jedenfalls eben so überraschend als die Thatsache selbst, dass Glycerin unter den Produkten der Gährung vorhanden ist.

---

6) *Analysen badischer Mineralien.*

Perowskit von Schelingen am Kaiserstuhl. So haben Quenstedt und Volger ein Mineral bezeichnet, welches von Butzengeiger im körnigen Kalk bei Vogtsburg gefunden und von Walchner als eine eisenhaltige Titansäure betrachtet wurde. F. Seneca (Ann. d. Chem. u. Pharm. CIV, 371) hat dasselbe nochmals analysirt und die Resultate davon sind nachstehend mitgetheilt.

Die kleinen Krystalle kommen in einem gelblichen körnigen Kalk vor, begleitet von Glimmer, Magneteisen, Pyrochlor u. a. Sie sind Würfelaggregate, zwischen deren verkitteten Flächen zarte Häutchen von Kalkspath liegen. Spec. Gew. = 4,02. Härte zwischen Apatit und Feldspath. Farbe eisenschwarz. Lebhafter Glasglanz.

Die Analyse geschah durch Aufschliessen mit zweifach schwefelsaurem Kali, in 1. wurden Titansäure und Eisenoxyd durch Ammoniak gefällt und deren Scheidung bewerkstelligte man mit Schwefelammonium in der weinsauren salzsauren Lösung; in 2. wurde das Eisenoxyd

durch Schwefelwasserstoff reducirt und die Titansäure mittelst kohlensaurem Baryt ausgefällt, Kalk und Eisen wie gewöhnlich bestimmt.

Es wurde in **100** Th. erhalten:

	1.	Sauerstoff.		2.	Sauerstoff.	
$\ddot{T}i$	58,95	23,5		59,30	23,61	
$\dot{C}a$	35,69	10,19	11,57	35,94	10,28	11,61
$\dot{F}e$	6,23	1,38		5,99	1,33	
	100,87			101,23		

Es ist also ein Kalktitanat $\dot{C}a\ddot{T}i$, in welchem ein Theil Kalkerde durch Eisenoxydul ersetzt ist.

---

7) *Schmelzpunktserniedrigung.*

Die Erscheinung, dass zwei oder mehre Körper zusammengemischt einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzen, als jeder einzelne allein für sich, hat F. G. Schaffgotsch (Pogg. Ann. CII, 293) auch an einigen Salzen beobachtet.

Die Methode der Beobachtungen war folgende: das Thermometer wurde entweder dicht über der schmelzenden Masse angebracht, die Kugel öfters eingetaucht und nach Entfernung der Wärmequelle in das eben erstarrende Salz schnell eingetaucht, oder die Kugel des Thermometers wurde mitten im flüssigen Salz erhalten, und wenn die Mitte der Oberfläche des Salzes erstarrte, las man ab, oder es wurde das im Salz befindliche Thermometer während der Erkaltung der weit über den Schmelzpunkt erhitzten Masse von Grad zu Grad beobachtet, und da wo die grösste Verzögerung eintrat, der Erstarrungspunkt angenommen. Die Grade sind C.

Essigsaures Kali und Natron. Das Kalisalz erstarrte bei **292°**, das Natronsalz bei **319°**, beide wurden möglichst gegen Zersetzung geschützt. Werden beide Salze im Verhältniss gleicher Aequivalente gemischt, so schmilzt das Gemenge bei **224°** (ohne Correction der hervorragenden Scala). Die Auswüchse, welche sich beim Erstarren der einzelnen Salze zeigen, sind am Gemisch nicht zu beobachten.

$(\ddot{S}i, \ddot{A}l)_2$.

Frodriksvärn.		Vesuv.	Härtlingen.	Cernosin.	Honnef.	Stenzelberg.
3,287		3,282	3,270	3,225	3,277	3,266
a.	b.					
0,80	1,07	—	1,01	0,80	1,53	0,19
—	—	—	—	—	—	—
40,00	40,00	39,62	42,52	40,95	41,01	38,62
8,00	7,37	14,20	11,00	14,31	13,04	14,92
10,10	10,45	6,00	8,30	5,81	5,38	10,28
11,04	13,38	11,03	9,12	7,18	10,75	7,67
1,03	1,85	0,30	—	—	—	0,24
11,51	7,51	10,72	13,45	14,06	13,48	11,32
10,26	11,28	12,62	12,25	12,55	9,31	12,65
2,72	—	0,55	1,71	1,64	1,26	1,12
2,53	—	3,37	1,92	1,54	1,79	2,18
0,60	0,54	0,37	—	0,26	0,79	0,48
98,59		98,78	101,28	99,10	98,34	99,67

$))_3 \ddot{S}i_2 + 4\ddot{A}l\ddot{S}i_2$.

Augite n.

	Strahlstein.			
	Maneetsok.		Greiner.	Arendal.
	3,004		3,067	3,026
		oder		
Kieselsäure	54,71	56,50	55,50	56,77
Thonerde	—	—	—	0,97
Eisenoxydul	2,41	2,48	6,25	5,88
Talkerde	23,92	24,74	22,56	21,48
Kalkerde	15,06	15,58	13,46	13,56
Glühverlust	3,33		1,29	2,20
	99,43	99,40	99,06	100,86

Specifisches Gewicht.	
Titansäure	
Kieselsäure	
Thonerde	
Eisenoxyd	
Eisenoxydul	
Manganoxydul	
Talkerde	
Kalkerde	
Natron	
Kali	
Glühverlust	